

PCT

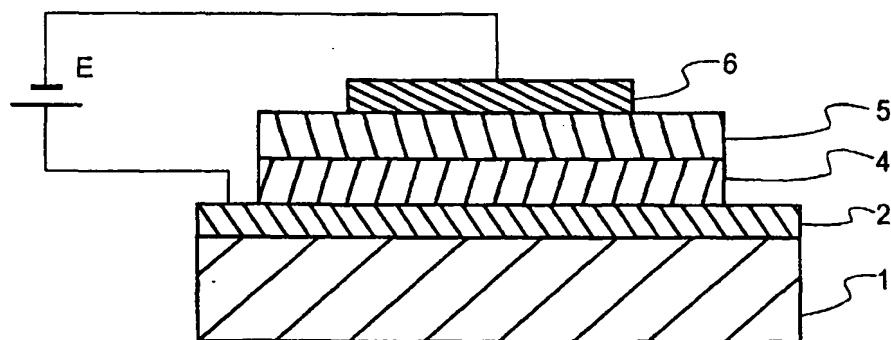
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H05B 33/22, 33/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/56124
		(43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03394		
(22) 国際出願日 1999年6月25日(25.06.99)		
(30) 優先権データ 特願平11/71785 1999年3月17日(17.03.99) JP		
(71) 出願人 ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(72) 発明者 荒井三千男(ARAI, Michio) 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(74) 代理人 弁理士 石井陽一(ISHII, Yoichi) 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3階 Tokyo, (JP)		

(54) Title: ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称 有機EL素子



(57) Abstract

An organic EL device having merits which organic materials and inorganic material have, a high efficiency, and a long life, and produced at low cost, comprising a couple of a hole injection electrode (2) and a cathode (6), an organic layer (4) provided between the electrodes, having at least a light-emitting function, and including a light-emitting layer containing a conjugated polymer, and an inorganic electron injection layer (5) provided between the organic layer (4) and the cathode (6), including a conductive path for blocking holes and for transporting electrons, and having a high resistance.

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51). Int. Cl. 7  
H05B 33/22

(11) 공개번호 특2001-0071269  
(43) 공개일자 2001년07월28일

(21) 출원번호 10-2000-7012825  
(22) 출원일자 2000년11월15일  
번역문 제출일자 2000년11월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP1999/03394 (87) 국제공개번호 WO 2000/56124  
(86) 국제출원일자 1999년06월25일 (87) 국제공개일자 2000년09월21일

(30) 우선권주장 11-71785 1999년03월17일 일본(JP)

(71) 출원인 티디케이 가부시기 가이샤  
사토 히로시  
일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1고

(72) 발명자 **아라이미치오**  
일본, 도쿄 103-8272, 추오구, 니혼바시 1-초메, 13-1, 티디 케이가부시기 가이사내

### (74) 대리인

#### (54) 유기선계말팡소자

१५८

본 발명의 유기EL소자는 유기재료와 무기재료가 갖는 장점을 가지며, 효율이 높고 수명이 길며 저비용의 유기EL소자를 제공하는 것을 목적으로 하고, 이것을 달성하기 위해, 한쌍의 홀주입전극(2)과 음전극(6), 이를 전극 사이에 적어도 발광기능을 하는 유기층(4)을 가지며, 상기 유기층(4)에는 공액중합체를 함유하는 발광층이 있고, 상기 유기층(4)과 음전극(6)과의 사이에는 홀을 차단함과 동시에 전자를 반송하기 위한 도통패스를 갖는 고저항의 무기전자주입층(5)을 갖는 구성으로 하였다.

## 4 대표도 도 1

### 5 명세서

#### 기술분야

본 발명은 유기EL(전계발광)소자에 관한 것으로, 구체적으로는 유기화합물의 박막에 전기장을 인가하여 빛을 방출하는 소자에 이용되는 무기/유기 접합구조에 관한 것이다.

#### 6 배경기술

유기EL소자는 유리 위에 면적이 큰 소자를 형성할 수 있기 때문에 디스플레이용으로 연구개발이 진행되고 있다. 일반적으로, 유기EL소자는 유리기판 상에 ITO 등의 투명전극을 형성하고, 그 위에 유기아민계 홀수송층, 전자도전성이 있으며 강하게 발광하는 Alq3계로 된 유기발광층을 적층하고, 다시 MgAg 등의 일함수가 작은 전극을 형성한 기본소자로 되어 있다.

지금까지 보고된 소자구조로는 홀주입전극 및 전자주입전극 사이에 1층 또는 복수층의 유기화합물층을 갖는 구조로 되어 있다. 유기화합물층은 2층구조 또는 3층구조가 있다.

2층구조의 예로는 홀주입전극과 전자주입전극의 사이에 홀수송층과 발광층이 형성된 구조와, 홀주입전극과 전자주입전극의 사이에 발광층과 전자수송층이 형성된 구조가 있다. 3층구조의 예로는 홀주입전극과 전자주입전극 사이에 홀수송층, 발광층 및 전자수송층이 형성된 구조가 있다. 또 단일층에 모든 역할을 갖게 한 단층구조도 고분자나 혼합계로 형성된 것이 보고되고 있다.

도 3 및 도 4에 유기EL소자의 대표적인 구조를 나타낸다.

도 3에서는 기판(11) 상에 마련된 홀주입전극(12)과 전자주입전극(13) 사이에 유기화합물인 홀수송층(14)과 발광층(15)이 형성되어 있다. 이 경우, 발광층(15)은 전자수송층의 기능도 나타내고 있다.

도 4에는 기판(11) 상에 마련된 홀주입전극(12)과 전자주입전극(13) 사이에 유기화합물인 홀수송층(14), 발광층(15) 및 전자수송층(16)이 형성되어 있다.

이들 유기EL소자에서는, 공통적으로 신뢰성이 문제가 되고 있다. 즉, 유기EL소자는 원칙적으로 홀주입전극과 전자주입전극을 가지며, 이들 전극 사이로부터 효율적으로 홀과 전자를 주입하고 수송하기 위한 유기층을 필요로 한다. 그러나 이들의 재료는 제조시에 손상을 입기 쉽고, 전극과의 친화성에도 문제가 있다. 또한 유기박막의 열화도 LED나 LD에 비하면 현저하게 크다는 문제를 가지고 있다.

전계발광(EL)소자는 전기장의 영향에 의해 발광한다. 이와 같은 EL을 구성하는 반도체층의 작용은 한쌍의 전극으로부터 반도체로 주입되는 전자-홀 쌍의 방사결합을 통해 행해진다. 그 예로서 GaP 및 동일한 III족-V족 반도체를 기초로 하는 발광다이오드가 있다. 이들 소자는 효과적이고 광범위하게 이용되고 있지만, 그 크기는 매우 작기 때문에 면적이 큰 디스플레이에 사용하기 곤란할 뿐만 아니라 비경제적이다. 면적이 큰 디스플레이를 사용할 수 있는 대체품으로서 여러 가지가 알려져 있다. 이와 같은 무기반도체 중에서 ZnS가 가장 유용하다. 그러나 ZnS계는 신뢰성이 떨어진다는 무시할 수 없는 실용상의 단점이 있다. ZnS에 관한 메카니즘의 일에는 강한 전기장에서 반도체를 통해 1종의 캐리어가 가속되어 방사발광에 의해 완화되는 반도체의 국부적 여기가 일어나는 것으로 생각된다.

유기재료중에서 안트라센, 페릴렌 및 코로넨과 같은 단체 방향족분자는 전계발광인 것으로 알려져 있다.

이들 재료의 실용상의 문제점으로 ZnS와 같이 신뢰성이 떨어지고 이들 유기층과 전류주입 전극층과의 접합이 곤란하다는 것이다.

유기재료의 승화 기술은 수득된 층이 무르고 재결정되기 쉽다는 문제점이 있다.

랑그무어-블로드(Langmuir-Blodgett)법에 의해 적절히 개선된 방향족 화합물은 막 품질이 떨어지고, 능동물질이 희석되며 제조단가가 증가된다.

안트라센을 이용한 EL소자는 미국특허 제3,621,321호에 개시되어 있다. 이 소자는 다량의 전력을 소비하고 발광이 낮다는 문제점이 있다.

개량된 소자를 제공하기 위한 시도로서 미국특허 제4,672,265호에 2층 구조의 발광층을 갖는 전계발광소자가 기재되어 있다.

그러나, 상기 2층 구조에 사용되는 물질은 상기한 문제점을 갖는 유기재료이다.

일本国 특개평 10-92576호 공보에 적어도 1종의 공액중합체로 된 얇고 조밀한 중합체막의 반도체층, 반도체층의 제1 표면과 접하는 제1 접촉층 및 반도체층의 제2 표면과 접하는 제2 접촉층으로 이루어진 전계발광소자가 기재되어 있다. 반도체 중합체막은, 제2 접촉층을 제1 접촉층에 대해 양성이 되도록 반도체층을 가로질러 제1 및 제2 접촉층 사이에 전기장을 적용하면, 전하캐리어가 반도체층에 주입되어 반도체층이 발광하도록 농도가 충분히 낮은 외부전하 캐리어를 가지고 있는 전계발광소자가 기재되어 있다.

또, 공액중합체 자체도 알려져 있고, 예를 들어, 이들을 광학변조기에 적용한 것이 유럽특허출원 제0294061호에 검토되어 있다. 이 경우, 폴리아세틸렌은 제1 및 제2 전극 사이의 변조구조에서 활성층으로 사용되고 있다. 광학변조 효과를 주는 활성층에 공간 전하영역을 형성하기 위해 전극 하나와 활성층 사이에 절연층을 설치할 필요가 있다. 그러나, 공간 전하층이 존재하기 때문에 그 봉괴로 인해 발광하는 전자-정공 쌍이 형성되지 않는다. 따라서, 이와 같은 구조는 전계발광을 할 수 없다. 유럽특허출원 제0294061호에서 전계발광이 발휘되는 것은 그에 따라 광학변조 효과가 과과되기 때문에 바람직하지 않다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해, 유기재료와 무기반도체재료의 각 장점을 이용하는 방법이 생각되고 있다. 즉, 유기홀수송층을 무기 p형반도체로 치환한 유기/무기 반도체접합이다. 이와 같은 검토는, 일본국특허 제2636341호, 특개평 2-139893호공보, 특개평 2-207488호공보, 특개평 6-119973호공보에서 검토되어 있지만, 발광특성과 기본소자의 신뢰성 면에서 종래의 유기EL소자를 능가하는 특성을 얻는 것은 불가능하였다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 유기재료와 무기재료가 갖는 장점을 가지며, 효율이 높고 수명이 길며 단가가 낮은 유기EL소자를 제공하는 것이다.

즉, 상기의 목적은 이하의 구성에 의해 달성된다.

(1) 한쌍의 홀주입전극과 음전극, 이들 전극 사이에 적어도 발광기능을 갖는 유기층을 가지며,

상기 유기층에는 공액중합체를 갖는 발광층이 있고,

상기 유기층과 음전극과의 사이에는 홀을 차단함과 동시에 전자를 반송하기 위한 도통패스를 갖는 고저항의 무기전자주입수송층을 포함하는 유기EL소자.

(2) 제1항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층은 제1 성분으로 일함수 4eV 이하로 알칼리금속원소, 알칼리토금속원소 및 란타노이드계 원소로부터 선택된 1종 이상의 산화물과,

제2 성분으로 일함수 3~5eV의 금속 1종 이상을 함유하는 유기EL소자.

(3) 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 성분은 Zn, Sn, V, Ru, Sm 및 In로부터 선택된 1종 이상인 유기EL소자.

(4) 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리금속원소는 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr 중 1종 이상이고, 알칼리토금속원소는 Mg, Ca 및 Sr 중 1종 이상이며, 란타노이드계 원소는 La 및 Ce로부터 선택된 1종 이상을 갖는 유기EL소자.

(5) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층은 그 저항율이  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ 인 유기EL소자.

(6) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층은 제2 성분을 전체 성분에 대해 0.2~40몰% 함유하는 유기EL소자.

(7) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층의 막두께는 0.2~30nm인 유기EL소자.

(8) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기층과 홀주입전극과의 사이에는 전자를 차단함과 동시에 홀을 반송하기 위한 도통패스를 갖는 고저항의 무기홀주입수송층을 갖는 유기EL소자.

(9) 제8항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층은 저항율이  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ 인 유기EL소자.

(10) 제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층은 금속 및/또는 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물 중 1종 이상을 함유하는 유기EL소자.

(11) 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층은 실리콘 및/또는 게르마늄 산화물을 주성분으로 하고, 이 주성분을  $(\text{Si}_{1-x} \text{Ge}_x)\text{O}_y$ 로 표시할 때,

$$0 \leq x \leq 1,$$

$1.7 \leq y \leq 2.2$ 이며, 일함수 4.5eV 이상의 금속 및/또는 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물 중 1종 이상을 함유하는 유기EL소자.

(12) 제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 금속은 Au, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd 및 Co로부터 선택된 1종 이상인 유기EL소자.

(13) 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 및/또는 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물의 함유량은 0.2~40몰%인 유기EL소자.

(14) 제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층의 두께는 0.2~100nm인 유기EL소자.

#### (작용)

본 발명의 유기EL소자에 있어서, 발광층에 사용되는 공액중합체는 PPV로 약칭되는 폴리(p-페닐렌비닐렌)인 것이 바람직하다. 중합체막은 일반적으로 10nm~5μm의 균일한 두께를 갖는 것이 바람직하다. 공액중합체는 1eV~3.5eV에서 반도체 밴드갭을 갖는 것이 바람직하다. 또 중합체막의 전계발광 영역에서의 공액중합체의 비율은 막 내에 존재하는 공액중합체에서의 전하이동을 확보하는데 충분한 것이 바람직하다.

공액중합체란 중합체의 주골격을 따라 비국재화(nonlocalized)된  $\pi$  전자계를 갖는 중합체를 의미한다. 비국재화된  $\pi$  전자계는 반도체 특성을 중합체에 부여하고, 중합체의 골격을 따라 높은 이동도를 갖는 양전하 및 음전하 캐리어를 담지하는 능력을 중합체에 부여한다.

이와 같은 중합체는 예를 들어, R.H. Friend에 의해 분자전자공학지(1988), 1~3월, 제1권, pp37~46에서 검토되었다.

유기EL소자에서, 홀주입전극 및 홀주입층은 중합체막에 양전하캐리어를 주입하고, 전자주입전극 및 전자주입층은 중합체막에 음전하캐리어를 주입한다. 이를 전하캐리어는 결합되어 방사적으로 봉괴하는 전하상을 형성한다. 이 때문에, 홀주입전극은 높은 일함수를 가지며, 전자주입전극은 낮은 일함수를 갖도록 선택하는 것이 바람직하다.

소정의 전계발광을 얻기 위해서는, 중합체막이 비발광성 재결합의 중심으로 작용한다는 결함이 실질적으로 존재하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 결함은 전계발광 작용을 저해한다.

본 발명에서 적어도 하나의 고저항 무기홀주입수송층이 제공되며, 고저항의 무기홀주입수송층 또는 유기전자주입수송층은 전하주입층으로서의 기능뿐만 아니라 전계발광층으로 주입되는 전자와 홀의 비를 조절하고, 방사봉괴가 고저항의 무기홀주입수송층 또는 유기전자주입수송층에서 확실하게 일어나게 한다.

공액중합체막은 단일 공액중합체 또는 공액중합체의 세그먼트를 함유하는 단일 공중합체로 구성되는 것이 바람직하다. 한편, 공액중합체막은 공액중합체 또는 공중합체와 다른 적당한 중합체와의 혼합물로 구성될 수도 있다.

중합체막의 보다 바람직한 특징은 이하와 같다.

(i) 중합체는 산소, 습도 및 고온에 안정하다.

(ii) 중합체막은 하지층에 대한 우수한 접착성, 온도상승 및 압력압박에 의한 크랙발생의 억지능력, 및 압축, 팽창, 재결정 또는 다른 형태변화에 대한 저항성을 갖는다.

(iii) 중합체막은 예를 들어, 높은 결정성과 높은 용융점에 의해 이온/원자 이동공정에 대한 희복성이 있다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 유기EL소자의 개략단면도,

도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 유기EL소자의 개략단면도,

도 3은 종래의 유기EL소자의 개략단면도,

도 4는 종래의 다른 유기EL소자의 개략단면도.

#### 실시예

본 발명의 유기EL소자는 한쌍의 홀주입전극, 음전극, 이들 전극 사이에 적어도 발광기능에 관여하는 유기층을 포함하며, 상기 유기층에는 공액중합체를 갖는 발광층을 포함한다. 상기 유기EL소자는 상기 유기층과 음전극 사이에 고저항의 무기전자주입수송층이 포함되어 있다.

음전극(전자주입전극)은 하기의 고저항의 무기전자주입층과 조합시킬 때 낮은 일함수로 전자주입성을 갖을 필요가 없기 때문에 특별히 한정될 필요는 없으며, 통상의 금속을 사용할 수 있다. 그 중에서도 도전율이나 취급용이성 측면에서 Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, Pd 및 Ni이 바람직하고, 특히 Al 및 Ag로부터 선택되는 1종 또는 2종의 금속원소가 바람직하다.

이들 음전극 박막의 두께는 전자를 고저항의 무기전자주입수송층에 부여할 수 있는 일정 이상의 두께로 하면 되고, 50 nm 이상, 바람직하게는 100nm 이상이 바람직하다. 또 그 상한값은 특별히 제한되지는 않지만, 통상 막두께는 50~500nm로 하면 좋다.

또 전자주입전극으로 필요에 따라 하기의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 K, Li, Na, Mg, La, Ce, Ca, Sr, Ba, Sn, Zn, Zr 등의 금속원소단체, 또는 안정성을 향상시키기 위하여 이들을 포함하는 2성분, 3성분 합금계, 예를 들어 Ag·Mg(Ag: 0.1~50at%), Al·Li(Li: 0.01~14at%), In·Mg(Mg: 50~80at%), Al·Ca(Ca: 0.01~20at%) 등을 들 수 있다.

상기 전자주입 전극박막의 두께는 전자주입을 충분히 행할 수 있는 일정 이상의 두께로 하면 좋고, 0.1nm 이상, 바람직하게는 0.5nm 이상, 특히 1nm 이상으로 하면 좋다. 또한 그 상한값은 특별히 제한되지는 않지만, 통상 막두께는 1~500nm로 하면 좋다. 또한 전자주입 전극 위에는 필요에 따라 보조전극(보호전극)을 포함할 수 있다.

보조전극의 두께는 전자주입 효율을 확보하고, 수분, 산소 및 유기용매의 진입을 방지하기 위해 일정 이상의 두께로 하면 좋고, 바람직하게는 50nm 이상, 보다 바람직하게는 100nm 이상, 특히 100~500nm의 범위가 바람직하다. 보조전극층이 너무 얕으면, 그 효과가 얻어지지 않으며, 보조전극층의 단차피복성이 낮아져 버려 단자전극과의 접속이 충분하지는 않게 된다. 한편 보조전극층이 너무 두꺼우면, 보조전극층의 응력이 커지기 때문에 다크스포트의 성장속도가 빨라져 버리는 등 폐해가 발생한다.

보조전극은 조합되는 전자주입전극의 재질에 따라서 최적인 재질을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자주입 효율을 확보하는 것을 중시하면 Al 등의 저항이 낮은 금속을 이용하면 되고, 봉지성을 중시하는 경우에는 TiN 등의 금속화합물을 사용할 수 있다.

전자주입 전극과 보조전극을 합친 전체의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 통상 50~500nm로 하면 된다.

홀주입전극 재료는 고저항의 무기홀주입수송층 또는 유기홀주입수송층에 홀을 효율적으로 주입시킬 수 있는 것이 바람직하며, 일함수 4.5~5.5eV의 물질이 바람직하다. 구체적으로는, 주석도프산화인듐(ITO), 아연도프산화인듐(IZO), 산화인듐( $In_2O_3$ ), 산화주석( $SnO_2$ ) 및 산화아연( $ZnO$ ) 중 어느 것을 주성분으로 한 것이 바람직하다. 이들 산화물은 그 화학양론 조성으로부터 다소의 편차가 있을 수 있다.  $In_2O_3$ 에 대한  $SnO_2$ 의 혼합비는 1~20wt%, 보다 바람직하게는 5~12wt%이다. 또 IZO에서의  $In_2O_3$ 에 대한  $ZnO_2$ 의 혼합비는 통상 12~32wt%이다.

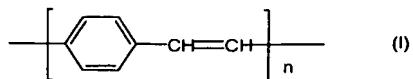
홀주입 전극은 일함수를 조정하기 위해 산화실리콘( $SiO_2$ )을 함유할 수 있다. 산화실리콘( $SiO_2$ )의 함유량은 ITO에 대한  $SiO_2$ 의 몰비로 0.5~10%가 바람직하다.  $SiO_2$ 를 함유함으로써 ITO의 일함수가 증가한다.

빛을 방출하는 쪽의 전극은 발광파장대역이 통상 400~700nm, 특히 각 발광빛에 대한 광투과율이 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 특히 90% 이상인 것이 바람직하다. 투과율이 낮아지면 발광층으로부터의 발광자체가 감소되고, 발광소자로서 필요한 휙도를 얻기 어렵다.

전극의 두께는 50~500nm, 특히 50~300nm가 바람직하다. 또 그 상한은 특별히 제한되지 않지만, 너무 두꺼우면 투과율이 저하되고 박리된다는 등의 염려가 생긴다. 두께가 너무 얕으면 충분한 효과가 얻어지지 않으며, 제조시 막 강도가 낮아질 수 있다.

발광층은 공액중합체를 포함한다. 발광층의 공액중합체는 하기식(I)의 PPV로 약칭되는 폴리(p-페닐렌비닐렌)이다. 식중, 페닐렌 고리는 필요에 따라 각각 알킬(바람직하게는 메틸), 알콕시(바람직하게는 메톡시 또는 에톡시), 할로겐(바람직하게는 클로로 또는 브로모) 및 니트로로부터 선택된 1종 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있다.

화학식 1

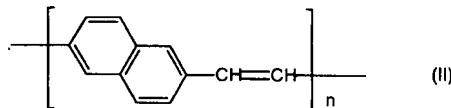


⑤ 폴리(p-페닐렌비닐렌)으로부터 유도된 다른 공액중합체도 본 발명에 의한 유기EL소자의 공액중합체로서 사용하기에 적합하다.

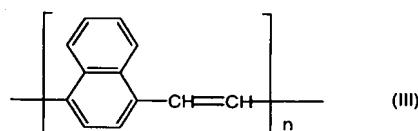
이하에 이들 유도체의 전형적인 예를 나타낸다.

(i) 식 (I)의 페닐렌고리를 축합고리계로 치환함으로써, 예를 들어 페닐렌고리를 안트라센 또는 나프탈렌고리계로 치환함으로써 얻어지는 하기의 식 (II)~(IV)로 표시되는 구조의 중합체.

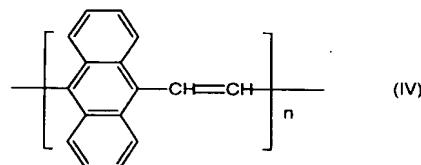
화학식 2



화학식 3



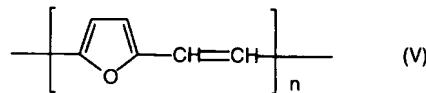
화학식 4



이들 다환계도 상기 페닐렌고리에 관하여 설명한 바와 같이 1종 또는 2종 이상의 치환기를 가질 수 있다.

(ii) 페닐렌고리를 푸란고리 등의 복소환계로 치환함으로써 얻어지는 하기 식 (V)로 표시되는 구조의 중합체.

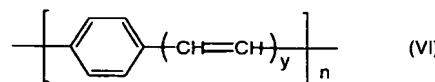
화학식 5



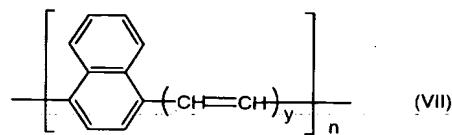
상기 푸란고리도 페닐렌고리에 대해 상기 페닐렌고리에 관하여 설명한 1종 또는 2종 이상의 치환기를 가질 수 있다.

(iii) 각각의 페닐렌고리(또는 상기 (i) 또는 (ii)에서 설명한 다른 고리계)중 하나에 결합된 비닐렌부분의 수를 증대시킴으로써 얻어지는 하기의 식 (VI)~(VIII)로 표시되는 구조의 중합체.

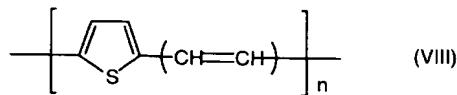
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기 각 구조식에서,  $y$ 는 2, 3, 4, 5, 6 또는 7이다. 또 통상적으로  $n$ 은 3~10,000 이다.

마찬가지로 이를 고리계는 페닐렌고리에 관련하여 설명한 하나 여려가지 치환기를 갖을 수도 있다.

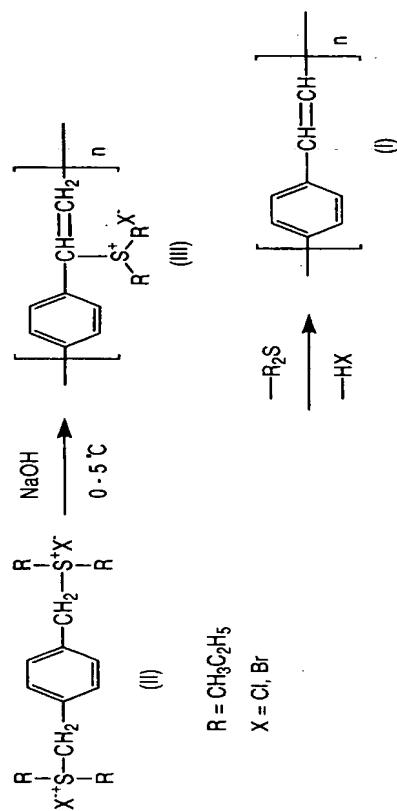
이들 PPV유도체는 다른 반도체 에너지갭을 갖는다. 따라서, 반도체 에너지갭이 다른 PPV를 적절히 선택하여 혼합함으로써 전 가시스펙트럼에 걸쳐 있는 다른 파장에서 발광하는 전계발광소자를 얻을 수 있다.

공액중합체막은 용액가공 또는 용융가공되는 "전구체" 중합체를 화학처리 및/또는 열처리함으로써 제조할 수 있다. 후자의 전구체 중합체는 이후의 탈리반응에 의해 공액중합체로 전환되기 전에 정제 또는 소정 형상으로 전처리할 수 있다.

상기 각종 PPV 유도체막은 적당한 술포늄 전구체를 사용함으로써 상기와 동일한 방식으로 유기EL구조체 상에 형성할 수 있다.

일반적으로 술포늄전구체(II)보다 유기용매에 대해 용해도가 높은 중합체 전구체를 사용하는 것이 유리한 경우가 있다. 알록시기(통상적으로 메톡시) 또는 피리디늄기와 같은 친수성이 낮은 기에 의해 전구체중의 술포늄부분을 치환함으로써 유기용매에 대한 용해도를 높일 수 있다.

대표적으로, 폴리(페닐렌비닐렌)의 막은 하기에 표시된 반응식에 기초한 방법에 의해 전극, 및 필요한 경우 홀주입층, 전자주입층 등이 형성된 기판 위에 형성될 수 있다.



술포늄염 단량체(II)는 수용액, 물/에탄올 혼합액 또는 메탄올 중에서, 전구체중합체(III)로 합성된다. 이와 같은 프레 폴리머(III) 용액은 포토레지스트 처리를 위해 반도체산업에서 사용되고 있는 일반적인 스픬코팅 기술에 의해 기판상에 형성될 수 있다. 또, 이외에 캐스팅법, 디핑법, 바코팅법, 룰코팅법 등으로 막을 형성할 수 있다. 수득된 전구체 중합체(III)의 막은 통상 200~350°C의 온도에서 가열함에 따라 폴리(페닐렌비닐렌)(I)으로 전환할 수 있다.

단량체(II)의 화학합성, 단량체의 전구체(III)로의 중합, 및 전구체의 PPV로의 열전화에 필요한 상세한 조건은 문현, 예를 들어 D.D.C. Bradley에 의한 J. Phys. D(응용물리), 20, 1389(1987) 및 J.D. Stenger Smith, R.W. Lenz 및 G. Wegner에 의한 Polymer, 30, 1048(1989)에 기재되어 있다.

폴리(페닐렌비닐렌) 막은 두께가 바람직하게는 0.1nm~10μm, 보다 바람직하게는 0.5nm~1μm, 특히 10~500nm가 바람직하다. 이들 PPV막은 광흡이 많지 않다. PPV막은 약 2.5eV(500nm)의 반도체 에너지갭을 갖는다. PPV막은 강하고, 실온에서 산소와 거의 반응하지 않으며 300°C를 초과하는 온도에서 공기 이외의 가스에 안정하다.

전구체중합체에서 이탈하는 기를 개질하면 다른 중간구조가 생기지 않고 단일반응으로 탈리반응이 진행된다는 것을 확실하게 함으로써 재료의 질서화를 향상할 수 있다. 따라서, 예를 들어, n-디알킬술포늄 성분을 테트라히드로티오페늄 성분으로 치환할 수 있다. 후자의 성분은 디알킬슬피드와 달리 알킬메르캅탄으로 분해되지 않고 단일 이탈기로서 탈리된다. 후술하는 예에 있어서, 사용되는 전구체 중합체는 디알킬술포늄 성분으로 선택된 디메틸슬피드 및 테트라트리에 브로티오펜을 포함한다. 이들 전구체는 유기EL소자에 사용되는 적당한 PPV막을 형성한다.

상기 이외에 공액중합체 막을 형성하는 재료로 폴리(페닐렌)이 바람직하다.

이 재료는 5,6-디히드록시시클로헥사-1,3-디엔으로부터 생화학적으로 합성된 유도체를 출발물질로 하여 제조될 수 있다. 이들 유도체는 라디칼개시제의 존재하에 단일 용매에 용해될 수 있는 전구체중합체로 중합될 수 있다. 폴리(페닐렌)의 제조는 Ballardet al. J. Chem. Comm. 954(1983)에 상세히 기재되어 있다.

중합체전구체 용액을 기판상에 얇은 막으로 스핀코팅하고, 그 후 140~240°C에서 열처리하여 공액 폴리(페닐렌)중합체로 전환한다.

비닐 또는 디엔단량체를 사용하여 공중합 또는 폐닐렌공중합체를 만들 수 있다.

공액중합체막을 형성하는데 사용될 수 있는 다른 종류의 재료로는 주공액 사슬에 결합된 키다란 결사슬기가 존재하거나, 또는 공액중합체를 1개 또는 그 이상의 성분이 비공액인 공중합체 구조에 조합됨에 따라 그 자체를 용액가공 또는 용융가공할 수 있는 공액중합체가 바람직하다. 예를 들어, 전자의 예로서 다음과 같은 것이 있다.

(a) PDPV로 약칭되는 폴리(4,4'-디페닐렌디페닐비닐렌)은 양쪽의 비닐렌의 탄소가 폐닐고리로 치환되어 있는 아릴렌비닐렌 중합체이다. 이 중합체는 통상 유기용매에 용해되기 때문에 얇은 막을 형성할 수 있다.

(b) 폴리(1,4-페닐렌-1-페닐비닐렌)과 폴리(1,4-페니렌디페닐비닐렌) 중합체는 PPV의 유사물질이고, 각각 하나 또는 양쪽 비닐렌의 탄소가 폐닐기로 치환되어 있다. 이들은 유기용매에 용해되고, 캐스트 또는 스핀코팅되어 박막이 된다.

(c) 통상의 유기용매중에서 용액가공이 가능하고, 긴 알킬서열(알킬은 옥틸과 같거나 그 보다 길다)에 대해 용융가공이 가능한 폴리(3-알킬티오펜)중합체 (알킬은 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 운데실, 도데실 중 어느 하나).

(d) 폴리(3-알킬피롤) 중합체는 폴리(3-알킬티오펜) 중합체와 유사한 것으로 예상된다.

(e) 부틸보다 큰 알킬을 갖는 폴리(2,5-디알록시-p-페닐렌비닐렌) 중합체는 용해가공이 가능하다.

(f) 폴리(페닐아세틸렌) 중합체는 주사슬중의 수소원자가 폐닐기로 치환된 폴리아세틸렌 유도체이다. 이러한 치환에 의해 재료는 가용성이 된다.

중합체에 필요한 가공성을 얻고, 기판(전극 및 필요한 기능성 박막이 형성된 것) 상에 균일한 박막을 용이하게 형성할 수 있도록 공액중합체와 다른 중합체와의 중합체 혼합물을 형성하는 것이 적합한 경우도 있다.

공액중합체 막을 형성하는데 공중합체 또는 중합체 혼합물을 사용하는 경우에, 상기 공액중합체 막이 조립되어 있는 전계발광소자의 활성부위는 공중합체 또는 중합체 혼합물의 퍼코레이션 문턱값과 같거나 또는 그 이상으로 큰 다량의 공액중합체 부위를 포함하지 않으면 안된다.

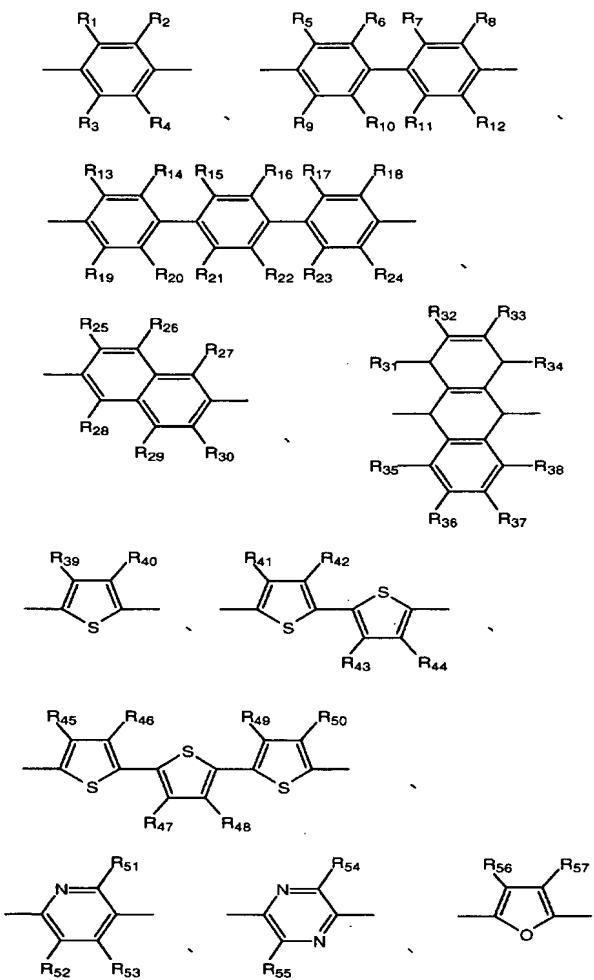
발광층은 다른 벤드캡 및/또는 다수의 전하 종류를 갖는 중합체층을 포함하는 복합층으로 형성되어 있기 때문에, 예를 들어 홀/전자주입층으로부터 발광층으로, 또는 발광층내의 특정 영역으로 주입전하가 집중될 수 있다. 복합층은 중합체층의 연속 석출로 형성될 수 있다. 여러 종류의 막이 스핀 또는 드로 코팅에 의해 공액중합체에 전구체 형태로 부착되는 경우, 막은 공액중합체로의 전화공정에 의해 불용성이 되기 때문에 다음 층은 앞서 부착된 막을 용해시키지 않고 동일하게 부착될 수 있다.

또한 발광층에 사용되는 공액고분자로는 열중합공정이 필요하지 않는 하기의 중합체를 사용할 수 있다.

즉, 용매 가용성 공액고분자로서, 수평균분자량이  $10^3 \sim 10^7$  이며, 공액결합이 연속된 구조이고, 서로 다른 2종 이상의 반복단위가 있으며, 각각의 반복단위는 적어도 1개의 공액결합이 있고, 공액고분자 밖막에서의 흡수스펙트럼의 피크파장과 형광스펙트럼의 피크파장의 차가 120nm 이상인 것이다. 광학흡수단 에너지가 최소이고, 각각의 반복단위로 되어 있는 단독중합체에서의 반복단위는 공액고분자중에 0.01 ~ 40몰% 함유되어 있는 것이 보다 바람직하다. 여기에서 수평균분자량은 클로로포름을 용매로 사용하여 겔페미에이션 크로마토그라피(GPC)로 구한 것이고, 폴리스티렌을 기준으로 계산한 것이다.

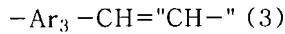
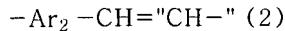
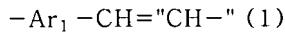
공액고분자 형광체는 형광 양자수율이 높은 공액고분자 형광체를 얻을 수 있다는 점에서 하기의 (1)~(3)으로 표시되는 반복구조를 포함하는 공액고분자가 바람직하다. 보다 바람직하게는 하기의 (4) 또는 (5)로 표시되는 비닐렌기와 아릴기 또는 복소환화합물기가 서로 결합된 반복구조를 포함하는 공액고분자이다.

본 발명의 공액고분자의 반복단위로는 하기식에 표시된 2가 방향족화합물기 또는 그 유도체기, 2가 복소환화합물기 또는 그 유도체기이다.



(식중,  $R_1 \sim R_{57}$  은 각각 수소; 탄소수 1~20의 알킬기, 알콕시기 및 알킬티오기; 탄소수 6~18의 아릴기 및 아릴옥시기; 탄소수 4~14의 복소환화합물기로부터 선택된 것이다.)

예를 들어, 하기식 (1)~(5)에 표시된 2가 방향족화합물기 또는 그 유도체기와 비닐렌기가 결합된 기, 2가 복소환화합물기 또는 그 유도체기와 비닐렌기가 결합된 기 등을 들 수 있다.



(식중,  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_3$ 는 서로 다르며, 각각 비닐렌기에 연속된 공액결합을 형성하는 아릴렌기 또는 2가 복소환화합물기이고,  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_3$  중 적어도 1개는 탄소수 4~22의 알킬기, 알콕시기 및 알킬티오기; 탄소수 6~60의 아릴기 및 아릴옥시; 및 탄소수 4~60의 복소환화합물기로부터 선택된 적어도 1종의 치환기를 적어도 1개 갖는 아릴렌기 또는 복소환화합물기이다.)



(식중,  $\text{Ar}_4$ ,  $\text{Ar}_5$ ,  $\text{Ar}_6$ 은 서로 다르며, 각각 비닐렌기에 연속된 공액결합을 형성하는 아릴렌기 또는 2가 복소환화합물기이고,  $\text{Ar}_4$ ,  $\text{Ar}_5$ ,  $\text{Ar}_6$  중 적어도 1개는 탄소수 4~22의 알킬기, 알콕시기 및 알킬티오기; 탄소수 6~60의 아릴기 및 아릴옥시; 및 탄소수 4~60의 복소환화합물기로부터 선택된 적어도 1종의 치환기를 적어도 1개 갖는 아릴렌기 또는 복소환화합물기이다.)

이들 기중에서 페닐렌기, 치환 페닐렌기, 비페닐렌기, 치환 비페린렌기, 나프탈렌디일기, 치환 나프탈렌디일기, 안트라센-9,10-디일기, 치환 안트라센-9,10-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 치환 피리딘-2,5-디일기, 티에닐렌기 및 치환 티에닐렌기가 바람직하다. 보다 바람직하게는 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈렌디일기, 피리딘-2,5-디일기, 티에닐렌기이다.

치환기에 대해 설명하면, 탄소수 1~20의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 테실기, 라우릴기 등을 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기가 바람직하다. 또 탄소수 1~20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로포시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 테실옥시기, 라우릴옥시기 등을 들 수 있고, 메톡시기, 에톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기가 바람직하다. 알킬티오기로는 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 테실티오기, 라우릴티오기 등을 들 수 있고, 메틸티오기, 에틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기가 바람직하다. 아릴기로는 페닐기, 4-( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ )알콕시페닐기( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 는 탄소수 1~12을 나타낸다.), 4-( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ )알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥시기로는 페녹시기를 들 수 있다. 복소환화합물기로는 2-티에닐기, 2-피로릴기, 2-푸릴기, 2-파리딜기, 3-파리딜기, 4-파리딜기를 들 수 있다.

이들로부터 선택된 반복단위를 포함하는 공액고분자에서, 박막에서의 흡수스펙트럼의 피크파장과 형광스펙트럼의 피크파장과의 차이가 120nm 이상인 경우, 형광 양자수율이 높은 발광재료를 얻을 수 있다.

상기 반복단위로부터 선택된 공액고분자에서, 광학흡수단 에너지가 최소인 반복단위가 0.01~40몰% 포함되어 있는 공중합체가 보다 바람직하다. 이들 반복단위로부터, 광학흡수단의 에너지 차가 0.05eV 이상인 단독중합체를 선택하는 것이 특히 형광 양자수율이 높은 발광재료를 얻을 수 있다. 이를 위해, 적어도 2종 이상의 다른 화학구조로부터 선택할 필요가 있다.

또한,  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_3$ 는 다른 화학구조로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또 광흡수단의 에너지 차가 0.05eV 이상인 다른 반복단위로는  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_3$ 가 치환기를 갖는 경우, 그 치환기 중 적어도 1개는 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기 또는 탄소수 4이상의 복소환화합물이거나, 또는  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}_3$  중 1개 또는 2개가 복소환화합물인 것으로부터 선택한다.

상기  $Ar_4$ ,  $Ar_5$ ,  $Ar_6$ 인 경우,  $Ar_4$ ,  $Ar_5$ ,  $Ar_6$ 는 서로 다르며, 이들이 치환기를 갖는 경우 그 치환기중 적어도 1개는 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기 또는 탄소수 4이상의 복소환화합물기이거나, 또는  $Ar_4$ 와  $Ar_6$  중 하나를 복소환화합물기로 함으로써 형광수율이 높은 공액고분자를 얻을 수 있다.

또한 공액고분자는 랜덤, 블록 또는 그라프트공중합체이거나, 이들의 중간구조를 갖는 고분자, 예를 들어, 블록성을 띤 랜덤공중합체일 수 있다. 형광양자수율이 높은 공중합체를 얻기 위해서는 완전한 랜덤공중합체 보다 블록성을 띤 랜덤공중합체나, 블록 또는 그라프트공중합체가 바람직하다.

또 본 발명의 고분자 형광체에 대한 바람직한 용매로는 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄, 테트라히드로푸란, 툴루엔, 크실렌 등을 들 수 있다. 고분자형광체의 용해성은 그 구조나 분자량에 좌우되지만, 통상적으로는 이를 용매에 0.1wt% 이상 용해될 수 있다. 용매에의 용해성, 막형성능이 우수한 중합체를 얻기 위해서는  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ 를 조합하거나, 또는  $Ar_4$ ,  $Ar_5$ ,  $Ar_6$ 을 조합한 후에 적어도 1개가 탄소수 4~22의 알킬기, 알콕시기 또는 알킬티오기; 탄소수 6~60의 아릴기 또는 아릴옥시기; 또는 탄소수 4~60의 복소환화합물기로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 핵치환된 아릴기 또는 복소환화합물기인 것이 바람직하다.

이들 치환기로는 이하의 것을 들 수 있다. 탄소수 4~22의 알킬기로는 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 라우릴기 등을 들 수 있고, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기가 바람직하다. 또 탄소수 4~22의 알콕시기로는 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기, 라우릴옥시기 등을 들 수 있고, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기가 바람직하다. 알킬티오기로는 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 데실티오기, 라우릴티오기 등을 들 수 있고, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기가 바람직하다. 아릴기로는 페닐기, 4-( $C_1$ ~ $C_{12}$ )알콕시페닐기 ( $C_1$ ~ $C_{12}$ 는 탄소수 1~12를 나타낸다.), 4-( $C_1$ ~ $C_{12}$ )알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥시기로는 페녹시기를 들 수 있다. 복소환화합물기로는 2-티에닐기, 2-피로릴기, 2-푸릴기, 2-피리딜기, 3-피리딜기를 들 수 있다.

이들 치환기를 선택하는데에는 상기한 반복단위가 0.05eV 이상의 광학흡수단 에너지의 차이가 나도록 단독중합체로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또 용해성이 높은 공중합체를 얻기 위해서는 이들 치환기를 갖는 반복단위의 고분자중에서의 함유량이 5~100몰%이고, 바람직하게는 15~100몰%이다.

본 발명의 중합도는 특별히 한정되지 않지만, 반복구조나 그 비율이 변할 수 있다. 막형성능에서는 일반적으로 반복구조의 총합은 3~10,000, 바람직하게는 3~3,000, 보다 바람직하게는 4~2,000이다.

유기EL소자를 만들 경우, 유기용매에 가용성인 중합체를 사용하여 용액으로부터 막을 형성하는 경우에 이 용액을 도포한 후 건조함으로써 용매를 제거하기만 하면 된다. 후술하는 전하수송재료를 혼합한 경우에도 같은 방법을 적용할 수 있어 제조상 매우 유리하다.

본 발명의 공중합체로 대표적인 것은 아릴렌비닐렌 공중합체이고, 그 합성법으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 일본국 특개평1-254734호 공보, 특개평1-79217호 공보에 기재되어 있는 방법과 같은 방법을 사용하여 공중합체를 얻을 수 있다. 즉, 예를 들어 상당하는 2종류 이상의 비스(할로겐화메틸)화합물, 보다 구체적으로는 예를 들어, 2,5-디에틸-p-크실렌디디브로마이드, 2,5-디헵틸옥시-p-크실렌디브로마이드 및 p-크실렌디브로마이드를 크실렌/제3급 부틸알코올 혼합용매중에서 제3급 부톡시칼륨을 사용하여 공중합시키는 탈할로겐화 수소법을 들 수 있다. 이 경우, 통상적으로 랜덤공중합체로 되지만, 올리고머를 사용하면 블록공중합체도 얻을 수 있다.

또, 상당하는 비스(할로겐화메틸)화합물, 보다 구체적으로는 예를 들어, 2,5-디에틸-p-크실렌디브로마이드와 2,5-디헵틸옥시-p-크실렌디브로마이드를 각각 N,N-디메틸포름아미드 용매중에 트리페닐포스핀과 반응시켜 포스포늄염을 합성하고, 상당하는 디알데히드화합물, 보다 구체적으로는 예를 들어, 테레프탈알데히드를 예를 들어 에틸알코올중에서 리튬에톡시드를 사용하여 중합시키는 위팅(Witting) 반응을 들 수 있다. 공중합체를 얻기 위해서는 2종류 이상의 디포스포늄염 및/또는 2종류 이상의 디알데히드화합물을 반응시킬 수도 있다. 그 외에 상당하는 술포늄염을 알칼리 존

재하에 중합시키고 탈수포늄염처리를 하는 슬포늄염 분해법 등을 들 수 있다. 또 이들 중합체를 유기EL소자의 발광재료로 사용하는 경우, 그 순도가 발광특성에 영향을 미치기 때문에 합성후 재침전 및 크로마토그래피에 의한 분류 등의 순화처리를 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 발광재료를 사용하여 제조한 유기EL소자의 구조는 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명한 한쌍의 전극 사이에 설치되어 있는 발광층에 상기의 중합체로 되어 있는 발광재료가 사용되며, 상기 고저항의 무기전자주입층을 갖는 것이 특별히 한정되지 않고 공자의 구조가 채용된다. 예를 들어, 고분자 형광체로 되어 있는 발광층, 또는 이 고분자 형광체와 전하수송재료(전자수송재료와 홀수송재료를 총칭한다)와의 혼합물로 되어 있는 발광층과 전자주입전극과의 사이에 상기 고저항의 무기전자주입층 외에 전자수송재료를 함유하는 전자수송층을 갖거나, 발광층과 홀주입전극과의 사이에 홀수송재료를 함유하는 홀수송층을 적층한 것을 들 수 있다.

또 발광층이나 전하수송층이 1층 또는 복수층인 경우도 본 발명에 포함된다. 또한 발광층에 예를 들어 하기의 고분자 형광체 이외의 발광재료를 혼합사용할 수도 있다. 또 고분자 형광체 및/또는 전하수송재료를 고분자화합물에 분산시킨 층으로도 할 수 있다.

본 발명의 중합체와 함께 사용되는 전하수송재료, 즉 전자수송재료 또는 홀수송재료로는 공자의 것을 사용할 수 있고 특별히 한정되지 않지만, 홀수송재료로는 피라졸린유도체, 아릴아민유도체, 스틸벤유도체, 트리페닐디아민유도체를 들 수 있다. 전자수송재료로는 옥사디아졸유도체, 안트라퀴논디메탄 및 그 유도체, 벤조퀴논 및 그 유도체, 나프토퀴논 및 그 유도체, 안트라퀴논 및 그 유도체, 테트라시아노안트라퀴논디메탄 및 그 유도체, 플루오레논유도체, 디페닐디시아노에틸렌 및 그 유도체, 디페노퀴논유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 그 유도체의 금속착체를 들 수 있다.

구체적으로는 일본국 특개소63-70257호, 63-175860호 공보, 특개평2-135359호, 2-135361호, 2-209988호, 3-37992호, 3-152184호 공보에 기재되어 있는 것을 들 수 있다. 홀수송재료는 트리페닐디아민유도체, 전자수송재료는 옥사디아졸유도체, 벤조퀴논 및 그 유도체, 안트라퀴논 및 그 유도체, 8-히드록시퀴논 및 그 유도체의 금속착체가 바람직하고, 특히 홀수송재료는 4,4-비스(N(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐, 전자수송재료는 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄이 바람직하다. 이들 중에서, 전자수송성 화합물과 홀수송성 화합물 중 어느 것 또는 양쪽을 동시에 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

발광층과 전극 사이에 유기재료의 전하주입층을 설치하는 경우, 이들 전하수송재료를 사용하여 유기 전하주입층을 형성 할 수 있다. 또 전하수송재료를 발광층에 혼합하여 사용하는 경우, 전하수송재료의 사용량은 사용하는 화합물 종류에 따라 다르기 때문에, 충분한 막형성능과 발광특성을 저해하지 않는 범위에서 이들을 고려하여 적절히 결정하면 된다. 통상적으로는 발광재료에 대해 1~40중량%이고, 보다 바람직하게는 2~30중량%이다.

본 발명의 고분자형광체와 함께 사용할 수 있는 공자의 발광재료로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 나프탈렌유도체, 안트라센 및 그 유도체, 페닐렌 및 그 유도체, 폴리메탄계, 크산틴계, 쿠마린계, 시아닌계 등의 색소류, 8-히드록시퀴놀린 및 그 유도체의 금속착체, 방향족 아민, 테트라페닐시클로펜타디엔 및 그 유도체, 테트라페닐부탄디엔 및 그 유도체 등을 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들어 일본국 특개소57-51781호, 59-194393호 공보에 기재되어 있는 공자의 것을 사용할 수 있다.

전극상에 발광재료로 상기 중합체, 또는 이 중합체와 전하수송재료를 함유하는 발광층을 형성한다. 형성방법으로 이들 재료의 용액, 혼합액 또는 용융액을 사용하여 스피코팅법, 캐스팅법, 디핑법, 바코트법, 롤코트법 등의 도포법을 들 수 있지만, 용액 또는 혼합액을 스피코팅법, 캐스팅법, 디핑법, 바코트법, 롤코트법 등의 도포법으로 막을 형성하는 것이 특히 바람직하다.

상기 공액고분자 형광체를 사용한 경우의 발광층의 막두께는  $0.5\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 이다. 전류밀도를 올려 발광효율을 증가시키기 위해서는  $10 \sim 500\text{nm}$ 가 바람직하다. 또한 도포법으로 박막을 형성하는 경우는 용매를 제거하기 위해서는 감압하 또는 불활성 분위기하에서  $30 \sim 200^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 에서 가열건조하는 것이 바람직하다. 이와 같은 가열건조공정을 필요로 하는 경우, 하기의 무기전하수송층을 발광층과 전극과의 사이에 형성하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기EL소자는 상기 발광층과 일방의 전극인 음전극과의 사이에 고저항의 무기전자주입수송층을 갖는다.

이와 같이, 전자의 도통패스를 가지며, 홀을 차단할 수 있는 무기전자주입수송층을 유기층과 전자주입전극(음극) 사이에 배치함에 따라 전자를 발광층으로 효율적으로 주입할 수 있으며, 발광효율이 향상되고 구동전압이 저하된다.

또 바람직한 고저항의 무기전자주입수송층의 제2 성분을 전체 성분에 대해  $0.2 \sim 40\text{몰\%}$  함유시켜 도통패스를 형성함으로써 전자주입전극으로부터 발광층쪽의 유기층으로 효과적으로 전자를 주입할 수 있다. 더구나 유기층으로부터 전자주입전극으로의 홀 이동을 억제할 수 있으며, 발광층에서 홀과 전자를 효율적으로 재결합할 수 있다. 또 무기재료가 갖는 장점과 유기재료가 갖는 장점을 겸비한 유기EL소자로 할 수 있다. 본 발명의 유기EL소자는 종래의 유기전자주입층을 갖는 소자와 동일 또는 그 이상의 휘도가 얻어지며, 더구나 내열성, 내후성이 높기 때문에 종래의 것보다 수명이 길고, 리크(leak)나 다크스포트(dark spot) 발생도 적다. 또 비교적 고가인 유기물질이 아닌 싸게 구입할 수 있는 무기재료를 사용하기 때문에 제조단가를 줄일 수 있다.

고저항의 무기전자주입수송층은 그 저항효율이  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ , 바람직하게는  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 이다. 고저항의 무기전자주입수송층의 저항율을 상기 범위로 함에 따라 높은 전자차단성을 유지한 채 전자주입효율을 비약적으로 향성할 수 있다. 고저항의 무기전자주입수송층의 저항율은 시트저항과 막두께로부터도 구할 수 있다.

고저항의 무기전자주입수송층은 바람직하게는 제1 성분으로 일함수  $4\text{eV}$  이하, 바람직하게는  $1 \sim 4\text{eV}$ 이고, 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속원소,

또는 바람직하게는 Mg, Ca 및 Sr로부터 선택된 1종 이상의 알칼리토금속원소, 또는

바람직하게는 La 및 Ce로부터 선택된 1종 이상의 란타노이드계 원소중 어느 하나의 산화물을 함유한다. 이들 중에서도 특히 산화리튬, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화세륨이 바람직하다. 이들을 혼합하여 사용하는 경우의 혼합물은 임의이다. 또 이들 혼합물에는 산화리튬이  $\text{Li}_2\text{O}$ 로 환산하여 50몰% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하다.

또 고저항의 무기전자주입수송층은 제2 성분으로 Zn, Sn, V, Ru, Sm 및 In으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 함유한다. 이 경우의 제2 성분의 함유량은 바람직하게는  $0.2 \sim 40\text{몰\%}$ , 보다 바람직하게는  $1 \sim 20\text{몰\%}$ 이다. 함유량이 이들보다 작으면 전자주입기능이 저하되고, 함유량이 이것을 넘으면 홀차단기능이 저하된다. 2종 이상을 병용하는 경우 총 함유량은 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 제2 성분은 금속원소 상태 또는 산화물 상태일 수 있다.

고저항인 제1 성분중에 도전성(저저항)의 제2 성분을 함유시킴에 따라 절연성 물질중에 도전물질이 섬모양으로 존재하게 되는데, 이것은 전자주입을 위한 호평패스가 형성되는 것으로 생각된다.

상기 제1 성분의 산화물은 통상적으로 화학양론조성이지만, 다소 편차를 갖는 비화학양론적 조성일 수도 있다. 또 제2 성분도 통상적으로는 산화물로서 존재하지만 이 산화물도 마찬가지이다.

고저항의 무기전자주입수송층에는 불순물로서 H나 스퍼터링가스로 사용되는 Ne, Ar, Kr, Xe 등을 총 5at% 이하로 함유될 수도 있다.

또한 고저항의 무기전자주입수송층 전체의 평균값으로 이와 같은 조성으로 하면 균일하지 않거나 막두께 방향으로 농도구배를 갖는 구조이어도 된다.

고저항의 무기전자주입수송층은 통상 비정질상태이다.

고저항의 무기전자주입수송층의 막두께는 바람직하게는 0.2~30nm, 특히 0.2~20nm가 바람직하다. 전자주입층이 이보다 얇거나 두꺼우면 전자주입층으로서의 기능을 충분히 발휘할 수 없게 된다.

상기 고저항의 무기전자주입수송층의 제조방법으로는 스퍼터법, 증착법 등의 각종 물리적 또는 화학적인 박막형성방법 등이 알려져 있지만, 스퍼터법이 바람직하다. 이중에서도 상기 제1 성분과 제2 성분의 타겟을 별개로 스퍼터하는 다원스퍼터가 바람직하다. 다원스퍼터에서 각각의 타겟에 적당한 스퍼터법을 적용할 수 있다. 또 1원스퍼터로 하는 경우에는 제1 성분과 제2 성분의 혼합타겟을 사용할 수도 있다.

고저항의 무기전자주입수송층을 스퍼터법으로 형성하는 경우 스퍼터시의 스퍼터가스의 압력은 0.1~1Pa의 범위가 바람직하다. 스퍼터가스는 통상의 스퍼터장치에 사용되는 불활성가스, 예를 들어 Ar, Ne, Xe, Kr 등을 사용할 수 있다. 또 필요에 따라 N<sub>2</sub>를 사용할 수도 있다. 스퍼터시의 분위기로는 상기 스퍼터가스에 O<sub>2</sub>를 1~99% 정도 혼합하여 반응성스퍼터를 행할 수도 있다.

스퍼터법으로는 RF전원을 사용한 고주파스퍼터법 또는 DC스퍼터법 등을 사용할 수 있다. 스퍼터장치의 전력은 바람직하게는 RF스퍼터에서 0.1~10W/cm<sup>2</sup>가 바람직하고, 용착율은 0.5~10nm/min, 특히 바람직하게는 1~5nm/min가 바람직하다.

용착시의 기판온도는 상온(25°C)~150°C이다.

또한 본 발명의 유기EL소자는 상기 발광층과 한쌍의 전극과의 사이에 고저항의 무기홀주입수송층을 가질 수도 있다.

이와 같이, 홀의 도통패스를 가지며, 전자를 차단할 수 있는 고저항의 무기홀주입수송층을 유기층과 홀주입전극 사이에 배치함에 따라 홀을 발광층으로 효율적으로 주입할 수 있으며, 발광효율이 향상되고 구동전압이 저하된다.

또 바람직한 고저항의 무기홀주입수송층의 주성분으로 실리콘이나, 게르마늄 등의 금속 또는 반금속 산화물을 사용하여 일함수 4.5eV 이상, 바람직하게는 4.5~6eV의 금속이나, 반금속 및/또는 이들 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 봉소화물 중 1종 이상을 함유시켜 도전패스를 형성함에 따라 홀주입전극으로부터 발광층쪽의 유기층으로 홀을 효율적으로 주입할 수 있다. 더구나 유기층으로부터 홀주입전극으로의 전자이동을 억제할 수 있으며, 발광층에서의 홀과 전자와의 재결합이 효율적으로 행해질 수 있다. 또 무기재료가 갖는 장점과 유기재료가 갖는 장점을 겸비한 유기EL소자로 할 수 있다. 본 발명의 유기EL소자는 종래의 유기홀주입층을 갖는 소자와 동일 또는 그 이상의 휘도가 얻어지며, 더구나 내열성, 내후성이 높기 때문에 종래의 것보다 수명이 길고, 리크나 다크스포트 발생도 적다. 또 비교적 고가인 유기물질이 아닌 싸게 구입할 수 있는 무기재료를 사용하기 때문에 제조단가를 줄일 수 있다.

고저항의 무기홀주입수송층은 그 저항효율이  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ , 바람직하게는  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 이다. 고저항의 무기홀주입수송층의 저항율을 상기 범위로 함에 따라 높은 전자차단성을 유지한 채 홀주입효율을 비약적으로 향상할 수 있다. 고저항의 무기홀주입수송층의 저항율은 시트저항과 막두께로부터도 구할 수 있다. 이 경우 시트저항은 4단자법 등으로 측정할 수 있다.

주성분의 재료는 실리콘, 게르마늄의 산화물로, 바람직하게는

$(\text{Si}_{1-x} \text{Ge}_x)\text{O}_y$ 에서

$0 \leq x \leq 1$ ,

$1.7 \leq y \leq 2.2$ , 바람직하게는  $1.7 \leq y \leq 1.99$ 이다. 고저항의 무기홀주입수송층의 주성분은 산화규소나 산화게르마늄일 수 있으며, 이를 혼합박막도 가능하다.  $y$ 가 이보다 크거나 작으면 홀주입기능은 저하되는 경향이 있다. 조성은 예를 들어 러더포드 후방산란, 화학분석 등으로 결정될 수 있다.

고저항의 무기홀주입수송층은 주성분이외에 일함수 4.5eV 이상의 금속(반금속을 포함)의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물을 함유하는 것이 바람직하다. 일함수 4.5eV 이상, 바람직하게는 4.5~6eV의 금속, 바람직하게는 A u, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd 및 Co 중 1종 또는 2종 이상이다. 이들은 일반적으로 금속 또는 산화물 형태로 존재한다. 또 이들의 탄화물, 질화물, 규화물, 봉소화물일 수도 있다. 이들을 혼합하여 사용하는 경우, 혼합비는 임의이다. 이들의 함유량은 바람직하게는 0.2~40몰%, 보다 바람직하게는 1~20몰%이다. 함유량이 이보다 작으면 홀주입기능이 저하되고, 함유량이 이것을 초과하면 전자차단기능이 저하된다. 2종 이상을 병용하는 경우 총 함유량은 상기 범위로 하는 것이 바람직하다.

상기 금속 또는 금속(반금속을 포함)의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물은 통상 고저항의 무기홀주입수송층에 산포되어 있다. 분산입자의 입경으로는 통상 1~5nm정도이다. 도체인 분산입자 사이에서 고저항의 주성분을 통해 훌을 반송하기 위한 호평패스가 형성되는 것으로 생각된다.

고저항의 무기홀주입수송층에는 불순물로서 H나 스퍼터링가스로 사용되는 Ne, Ar, Kr, Xe 등을 총 5at% 이하로 함유될 수도 있다.

또한 고저항의 무기홀주입수송층 전체의 평균값으로 이와 같은 조성으로 하면 균일하지 않거나 막두께 방향으로 놓도 구배를 갖는 구조이어도 된다.

고저항의 무기홀주입수송층은 통상적으로 비정질상태이다.

고저항의 무기홀주입수송층의 막두께는 바람직하게는 0.3~100nm, 보다 바람직하게는 1~100nm, 특히 5~30nm가 바람직하다. 고저항의 무기홀주입수송층이 이보다 얇거나 두꺼우면 홀주입층으로서의 기능을 충분히 발휘할 수 없게 된다.

상기 고저항의 무기홀주입수송층의 제조방법으로는 스퍼터법, 증착법 등의 각종 물리적 또는 화학적인 박막형성방법 등이 알려져 있지만, 스퍼터법이 바람직하다. 이중에서도 상기 주성분과 금속 또는 금속산화물 등의 타겟을 별개로 스퍼터하는 다원스퍼터가 바람직하다. 다원스퍼터에서 각각의 타겟에 적당한 스퍼터법을 적용할 수 있다. 또 1원스퍼터로 하는 경우에는 주성분의 타겟 위에 상기 금속 또는 금속산화물 등의 작은 판을 배치하고 양자의 면적비를 적당하게 조정함으로써 조성을 조정할 수 있다.

고저항의 무기홀주입수송층을 스퍼터법으로 형성하는 경우 스퍼터시의 스퍼터가스의 압력은 0.1~1Pa의 범위가 바람직하다. 스퍼터가스는 통상의 스퍼터장치에 사용되는 불활성가스, 예를 들어 Ar, Ne, Xe, Kr 등을 사용할 수 있다. 또 필요에 따라  $\text{N}_2$ 를 사용할 수도 있다. 스퍼터시의 분위기로는 상기 스퍼터가스에  $\text{O}_2$ 를 1~99% 정도 혼합하여 반응성 스퍼터를 행할 수 있다.

스퍼터법으로는 RF전원을 사용한 고주파스퍼터법 또는 DC스퍼터법 등을 사용할 수 있다. 스퍼터장치의 전력은 바람직하게는 RF스퍼터에서 0.1~10W/cm<sup>2</sup>가 바람직하고, 용착율은 0.5~10nm/min, 특히 바람직하게는 1~5nm/min가 바람직하다.

용착시의 기판온도는 상온(25°C)~150°C이다.

본 발명의 유기EL소자는 고저항의 무기홀주입수송층을 갖춤에 따라 내열성, 내후성이 향상되고 소자의 수명을 연장할 수 있다. 또 비교적 고가인 유기물질이 아닌 싸게 구입할 수 있는 무기재료를 사용하기 때문에 제조가 용이하고 제조단가를 줄일 수 있다. 또한 종래의 문제였던 무기재료인 전극과의 접속성도 양호해 진다. 따라서 리크전류나 다크스포트의 발생을 억제할 수 있다.

본 발명의 유기EL소자는 유기층으로서 상기 발광층 이외에 고저항의 무기전자주입층과 더불어, 유기전자수송층 또는 고저항의 무기홀주입수송층 대신의 유기홀수송층을 갖출 수도 있다.

유기재료로 되어 있는 전자수송층, 및 홀주입수송층에는 하기의 전자주입수송성 재료, 홀주입수송성 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

전자주입수송성 화합물로는 퀴놀린유도체, 또는 8-퀴놀리놀 또는 그 유도체를 배위자로 하는 금속착체, 특히 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄( $Alq_3$ )을 사용하는 것이 바람직하다. 또 상기 페닐안트라센유도체, 테트라아릴에텐유도체를 사용하는 것도 바람직하다.

전자주입수송성화합물은 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄( $Alq_3$ ) 등의 8-퀴놀리놀 또는 그 유도체를 배위자로 하는 유기금속착체 등의 퀴놀린유도체, 옥사디아졸유도체, 페릴렌유도체, 피리딘유도체, 피리미딘유도체, 퀴녹살린유도체, 디페닐퀴논유도체, 니트로치환 플루오렌유도체 등을 사용할 수 있다.

또 전자주입수송층을 발광층의 하층에 형성하는 경우, 발광층 형성에 가열중합공정이 필요할 때에는 어느 정도의 내열성이 필요하게 된다. 이 경우, 바람직하게는 유리전이온도가 200°C 이상, 보다 바람직하게는 300°C 이상, 특히 350°C 이상의 전자주입수송성 화합물이 바람직하다.

홀주입수송성 화합물로는 강한 형광을 갖는 아민유도체, 예를 들어 상기 홀수송성 화합물인 트리페닐디아민유도체, 스티릴아민유도체, 방향족축합고리를 갖는 아민유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

홀주입수송성 화합물은 예를 들어, 일본국 특개소 63-295695호공보, 특개평 2-191694호공보, 특개평 3-792호공보, 특개평 5-234681호공보, 특개평 5-239455호공보, 특개평 5-299174호공보, 특개평 7-126225호공보, 특개평 7-126226호공보, 특개평 8-100172호공보, EP0650955A1 등에 기재되어 있는 각종 유기화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어 테트라아릴벤지딘화합물(트리아릴디아민 또는 트리페닐디아민 : TPD), 방향족 3급아민, 히드라존유도체, 카르바졸유도체, 트리아졸유도체, 이미다졸유도체, 이미노기를 갖는 옥사디아졸유도체, 폴리티오펜 등이다. 이들의 화합물은 1종 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 2종 이상을 병용할 때는 별도의 층으로 하여 적층하거나 혼합하면 된다.

또 홀주입수송층을 발광층 아래에 형성하는 경우, 발광층 형성에 가열중합공정이 필요할 때에는 어느 정도의 내열성이 필요하다. 이 경우, 바람직하게는 유리전이온도가 200°C 이상, 보다 바람직하게는 300°C 이상, 특히 350°C 이상의 홀주입수송성 화합물이 바람직하다.

유기홀수송층의 두께 및 전자주입수송층의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니고, 형성방법에 따라서 다르지만 통상 5~500nm 정도, 특히 10~300nm로하는 것이 바람직하다. 홀주입층과 수송층을 설치하는 경우는 주입층은 1nm 이상, 수송층은 1nm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 때의 주입층 및 수송층 두께의 상한은 통상 주입층은 500nm, 수송층은 500nm이다.

유기홀주입수송층 및 전자수송층을 형성하는데 있어서, 균질한 박막을 얻을 수 있기 때문에 전공증착법을 이용하는 것이 바람직하다. 전공증착법을 이용한 경우, 비정형상태 또는 결정입경이  $0.2\mu m$  이하의 균질한 박막이 얻어진다. 결정입경이  $0.2\mu m$ 를 초과하면, 발광이 불균일하며 소자의 구동전압을 높게 하지 않으면 안되고, 전자 또는 홀의 주입효율도 현저하게 저하된다.

진공증착의 조건은 특별히 한정되지 않지만,  $10^{-4}$  Pa 이하의 진공도로 하고, 증착속도는 0.01~1nm/sec 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한 진공 중에서 연속적으로 각 층을 형성하는 것이 바람직하다. 진공 중에서 연속적으로 형성하면, 각 층의 계면에 불순물이 흡착되는 것을 막기 때문에 높은 특성이 얻어진다. 또한 소자의 구동전압을 낮게 하거나 다크 스포트의 발생 및 성장을 억제할 수 있다.

이들 각 층을 형성하는데 진공증착법을 이용하는 경우에, 1층에 복수의 화합물을 함유시키는 경우, 화합물을 넣은 각 보트를 개별적으로 온도제어하여 공증착하는 것이 바람직하다.

또한 소자의 유기층과 전극이 열화되는 것을 방지하기 위하여 소자 위를 봉지판 등으로 봉지하는 것이 바람직하다. 봉지판은 습기의 침입을 막기 위하여 접착성 수지층을 이용하여 봉지판을 접착 밀봉한다. 봉지가스는 Ar, He, N<sub>2</sub> 등의 불활성가스 등이 바람직하다. 또한 봉지가스의 수분함유량은 100ppm 이하, 보다 바람직하게는 10ppm 이하, 특히 1ppm 이하인 것이 바람직하다. 이 수분함유량의 하한치는 특별히 한정되지 않지만 통상 0.1ppm 정도이다.

봉지판의 재료로는 바람직하게는 평판상태로서 유리, 석영, 수지 등의 투명 또는 반투명재료를 들 수 있지만, 특히 유리가 바람직하다. 이와 같은 유리재로서 비용면에서 알칼리유리가 바람직하지만, 이외에 소다석회유리, 납알칼리유리, 봉규산유리, 알루미노규산유리, 실리카글라스 등의 유리조성인 것도 바람직하다. 특히 표면처리가 되지 않은 소다유리재가 저가이므로 바람직하다. 봉지판으로는 유리판 이외에도 금속판, 플라스틱판 등을 사용할 수도 있다.

봉지판은 스페이서로 높이를 조정하여 소정의 높이로 유지할 수 있다. 스페이서의 재료로는 수지비이드, 실리카비이드, 유리비이드, 유리화이버 등을 들 수 있으며, 특히 유리비이드 등이 바람직하다. 스페이서는 통상 입경이 균일한 입상물이지만, 그 형상은 특별히 한정되지 않으며 스페이서로서의 기능에 지장이 없는 것이면 어느 형상이어도 좋다. 그 크기로서는 직경이 1~20μm, 보다 바람직하게는 1~10μm, 특히 2~8μm가 바람직하다. 이와 같은 직경인 것은 입자길이 100μm 이하인 것이 바람직하며, 그 하한은 특별히 제한되는 것은 아니지만 통상 직경과 동일한 정도 이상이다.

또한 봉지판에 요부를 형성한 경우에는 스페이서를 사용 또는 사용하지 않을 수 있다. 사용하는 경우의 바람직한 크기는 상기 범위가 좋지만, 특히 2~8μm의 범위가 바람직하다.

스페이서는 미리 봉지용 접착제 중에 혼입하거나, 접착시에 혼입할 수 있다. 봉지용 접착제 중의 스페이서의 함유량은 바람직하게는 0.01~30wt%, 보다 바람직하게는 0.1~5wt%이다.

접착제로는 안정한 접착강도가 유지되어 기밀성이 양호한 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 양이온 경화타입의 자외선경화형 애폴시수지 접착제를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 유기EL구조체를 형성하는 기판으로는 예를 들어 유리, 석영 등의 비정질기판, Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, InP 등의 결정기판을 들 수 있으며, 또한 이들의 결정기판에 결정질, 비정질 또는 금속비퍼층을 형성한 기판도 사용할 수 있다. 또한 금속기판으로는 Mo, Al, Pt, Ir, Au, Pd 등을 사용할 수 있고, 유리기판을 사용하는 것이 바람직하다. 기판은 통상 빛이 나오는 쪽에 있기 때문에 상기 전극과 동일한 광투과성을 갖는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 소자를 평면상에 다수개 나란히 놓을 수도 있다. 평면 상에 늘어선 각각의 소자의 발광색을 바꾸어 칼라를 디스플레이할 수 있다.

기판에 색필터막과 형광성 물질을 포함하는 색변환막, 또는 유전체반사막을 사용하여 발광색을 조절해도 된다.

색필터막에는 액정디스플레이 등에서 사용되고 있는 칼라필터를 사용하면 좋지만, 유기EL소자의 발광빛에 따라 칼라필터의 특성을 조정하여 취출효과 및 색순도를 최적화할 수 있다.

또한 단파장과 같이 EL소자재료나 형광변환층이 흡수하는 외광을 컷트할 수 있는 컬러필터를 사용하면 소자의 내광성 · 표시의 콘트라스트도 향상된다.

또한 유전체 다층막과 같은 광학박막을 칼라필터 대신에 사용할 수도 있다.

형광변환 필터막은 EL발광 빛을 흡수하고 형광변환막 중의 형광체로부터 빛을 방출시킴으로써 발광색의 색변환을 하는 것으로, 그 조성으로는 3가지 성분, 바인더, 형광재료, 광흡수재료로 형성된다.

형광재료는 기본적으로 형광양자수율이 높은 것을 사용하면 되고, EL발광파장역에 흡수가 강한 것이 바람직하다. 실제로는 레이저색소 등이 적합하며, 로다민계화합물, 페릴렌계화합물, 시아닌계화합물, 프탈로시아닌계화합물(서브프탈로시아닌 등도 포함한다), 나프탈로이미드계화합물, 축합고리탄화수소계화합물, 축합복소환계화합물, 스티릴계화합물, 쿠마린계화합물 등을 사용할 수 있다.

바인더는 기본적으로 형광을 소광하지 않는 재료를 선택하면 좋고, 포토리소그래피, 인쇄 등으로 미세한 패터닝을 할 수 있는 것이 바람직하다. 또 기판 상에 홀주입전극과 접한 상태에서 형성되는 경우, 홀주입전극(ITO, IZO)의 막형성 시에 손상을 받지 않는 재료가 바람직하다.

광흡수재료는 형광재료의 광흡수가 충분하지 않은 경우에 사용하지만, 필요가 없는 경우는 사용하지 않아도 된다. 또한 광흡수재료는 형광성 재료의 형광을 소광하지 않는 재료를 선택하면 좋다.

본 발명의 유기EL소자는 통상 직류구동형, 펄스구동형의 EL소자로 사용되지만, 교류구동으로 할 수도 있다. 인가전압은 통상 2~30V이다.

본 발명의 유기EL소자는 예를 들어 도 1에 도시하는 바와 같이, 기판(1)/홀주입전극(2)/발광층(4)/고저항의 무기전자주입수송층(5)/음전극(6)이 순서대로 적층된 구조이거나, 도 2에 도시된 바와 같이, 기판(1)/홀주입전극(2)/고저항의 무기홀주입수송층(3)/발광층(4)/고저항의 무기전자주입수송층(5)/음전극(6)이 순서대로 적층된 구조일 수도 있다. 또 상기 적층순서를 반대로 한 역적층구조로 할 수도 있다. 이들은 예를 들어, 디스플레이의 사양이나 제작프로세스 등에 따라 적절히 선택하여 사용된다. 도 1 및 도 2에서, 홀주입전극(2)과 전자주입전극(6)의 사이에는 구동전원(E)이 접속되어 있다.

또 상기 발명의 소자는 막두께 방향으로 다단으로 해도 좋다. 이와 같은 소자구조에 의해 발광색의 색조조정과 다색화를 행할 수 있다.

본 발명의 유기EL소자는 디스플레이로서 응용되는 것 이외에, 예를 들어 메모리 판독/기입 등에 이용되는 광피크업, 광통신 전송로에서의 중계장치, 포토커플러 등, 여러 가지 광응용 소자에 이용될 수 있다.

< 실시예 1 >

유리기판으로서 코닝사제품의 상품명 7059기판을 중성세제를 사용하여 스크리브세정하였다.

이 기판 위에 ITO산화물 타겟을 사용하여 RF마그네트론스퍼터링법으로 기판온도 250°C에서 막두께 200nm의 ITO홀주입 전극층을 형성하였다.

ITO전극층 등이 형성된 기판 표면을 UV/O<sub>3</sub> 세정한 후, 스피너팅 용 장치의 기판홀더로 고정하였다.

10~25g의 메탄올에 1g의 폴리머 농도의 PPV의 전구체메탄올 용액을 상기 ITO가 형성된 기판에 스피너팅하였다. 즉, 기판의 전 표면에 폴리머용액을 도포하고, 그 상면을 수평하게 유지하면서 5000rpm의 속도로 회전시켜 코팅하였다.

이어서 얹어진 기판과 폴리머전구체층을 진공오븐에서 300°C에서 12시간 동안 가열하였다. 이 열처리에 의해 전구체 폴리머는 PPV로 변환되었다. 얹어진 PPV막은 두께가 100~300nm이었다.

이어서, 기판을 스퍼터정치에 넣고 조(槽) 안을  $1 \times 10^{-4}$  Pa 이하까지 감압하였다. Li<sub>2</sub>O에 V를 4몰% 혼합한 타겟을 사용하여 고저항의 무기전자주입수송층을 막두께 10nm로 성막하였다. 이때의 스퍼터가스는 Ar: 30sccm, O<sub>2</sub>: 5sccm로 실온(25°C)하에 성막율 1nm/min, 동작압력 0.2~2Pa, 투입전력 500W로 하였다. 성막된 무기전자주입수송층의 조성은 타겟과 거의 같았다.

이어서, 감압을 유지한채 증착법으로 Al을 200nm의 두께로 증착하여 음전극으로 하고, 마지막으로 유리로 봉지하여 유기EL소자를 얻었다.

공기중에서, 얻어진 유기EL소자에 전기장을 인가한 바, 다이오드 특성을 나타내고, ITO쪽을 플러스, Al 전극쪽을 마이너스에 바이어스한 경우, 전류는 전압 증가만큼 증가되었고, 보통 실내에서 발광이 관찰되었다. 또 반복 발광동작을 시켜도 휘도저하는 나타나지 않았다.

또 4단자법으로 고저항의 무기전자주입층의 시트저항을 측정한 바, 막두께 100nm에서의 시트저항은 100kΩ/cm<sup>2</sup>이고, 저항율로 환산하면  $1 \times 10^{10}$  Ωcm이었다.

#### < 실시예 2>

실시예 1에서 ITO전극층 등이 형성된 기판의 표면을 UV/O<sub>3</sub> 세정한 후, 전공증착장치의 기판홀더에 고정하고 조 안을  $1 \times 10^{-4}$  Pa 이하까지 감압하였다.

이어서, 타겟에 SiO<sub>2</sub>와 이 위에 소정 크기의 Au 펠릿을 배치하고, 고저항의 무기홀주입층을 막두께 20nm로 성막하였다. 이때의 스퍼터가스는 Ar: 30sccm, O<sub>2</sub>: 5sccm로 실온(25°C)하에서 성막율 1nm/min, 동작압력 0.2~2Pa, 투입전력 500W로 하였다. 성막된 무기홀주입수송층의 조성은 SiO<sub>1.9</sub>에 Au를 4몰% 함유하는 것이었다.

그 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 PPV발광층을 형성하여 유기EL소자를 얻었다. 얻어진 유기EL소자를 공기중에서 전기장을 인가한 바, 다이오드 특성을 나타내고, ITO쪽을 플러스, Al 전극쪽을 마이너스에 바이어스한 경우, 전류는 전압 증가만큼 증가되었고, 보통 실내에서 발광이 관찰되었다. 또 반복 발광동작을 시켜도 휘도저하는 나타나지 않았고, 실시예 1의 소자보다 수명이 연장된다는 것을 확인할 수 있었다.

또 4단자법으로 고저항의 무기홀주입층의 시트저항을 측정한 바, 막두께 100nm에서의 시트저항은 10kΩ/cm<sup>2</sup>이고, 저항율로 환산하면  $1 \times 10^9$  Ωcm이었다.

#### < 실시예 3>

실시예 1, 2에서 고저항의 무기전자주입수송층의 조성을, Li<sub>2</sub>O를 Na, K, Rb, Cs 및 Fr의 알칼리금속원소, 또는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra의 알칼리토금속원소, 또는 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu의 란타노이드계 원소로부터 선택된 1종 이상의 원소로 바꿔도 동일한 결과를 얻었다.

또 V를 Ru, Zn, Sm 및 In으로부터 선택된 1종 이상의 원소로 바꾸어도 동일하였다.

#### < 실시예 4>

실시예 2에서, 고저항의 무기홀주입층을 성막할 때, 타겟에 GeO<sub>2</sub>와 이 타겟 위에 소정 크기의 Au 펠릿을 배치하고, 고저항의 무기홀주입층을 막두께 20nm로 성막하였다. 이때의 스퍼터가스는 Ar: 30sccm, O<sub>2</sub>: 5sccm로 실온(25°C)하에서 성막율 1nm/min, 동작압력 0.2~2Pa, 투입전력 500W로 하였다. 성막된 무기홀주입수송층의 조성은 GeO<sub>2</sub>에 Au를 2몰% 함유하는 것이었다.

그 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기EL소자를 얻었다. 얻어진 유기EL소자를 공기중에서 10mA/cm<sup>2</sup>의 정전류밀도로 구동한 바, 초기휘도는 880cd/m<sup>2</sup>, 구동전압 6.9V이었다.

- 또 4단자법으로 고저항의 무기홀주입층의 시트저항을 측정한 바, 막두께 100nm에서의 시트저항은  $100\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 이고, 저항율로 환산하면  $1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 이었다.

## &lt; 실시예 5&gt;

실시예 2에서, 고저항의 무기홀주입수송층을 성막할 때에 스퍼터가스의  $\text{O}_2$  유량, 및 막조성에 의해 타겟의 조성을 바꿔 주성분의 조성을  $\text{SiO}_{1.7}$ ,  $\text{SiO}_{1.95}$ ,  $\text{GeO}_{1.96}$ ,  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{1.92}$ 로 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기EL소자를 제조하여 발광휘도를 평가한 바, 거의 동일한 결과를 얻었다.

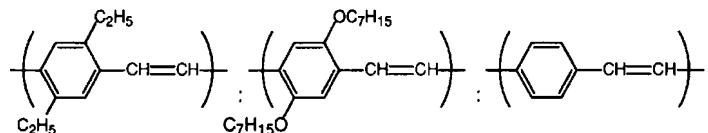
## &lt; 실시예 6&gt;

실시예 2에서, 고저항의 무기홀주입수송층의 금속을 Au에서 Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd 및 Co 중 1종 이상, 또는 이들의 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 봉소화물로 변경해도 동일한 결과를 얻었다.

## &lt; 실시예 7&gt;

(고분자 형광체의 합성)

2,5-디에틸-p-크실렌디브로마이드를 N,N-디메틸포름아미드 용매 중에서 트리페닐포스핀과 반응시켜 포스포늄염(A)을 합성하였다. 또 2,5-디헵틸옥시-p-크실렌디브로마이드를 N,N-디메틸포름아미드 중에서 트리페닐포스핀과 반응시켜 포스포늄염(B)을 합성하였다. 얻어진 2종류의 포스포늄염(A) 4.1중량부, (B) 1.0중량부, 테레프탈알데히드 0.8중량부를 에틸알코올에 용해시켰다. 0.8중량부의 리튬에톡시드를 포함하는 에틸알코올 용액을 포스포늄염과 디알데히드의 에틸알코올 용액에 적하하고, 실온에서 3시간 동안 중합시켰다. 하루밤 동안 상온에서 방치한 후, 침전물을 여과하고 에틸알코올로 세정한 후, 클로로포름에 용해하고 여기에 에탄올을 첨가하여 재침전하였다. 이것을 감압건조하여 중합체 0.35중량부를 얻었다. 이것을 고분자 형광체 1로 하였다. 모노머 비율로부터 계산되는 고분자 형광체 1의 반복단위와 그 몰비를 하기에 나타낸다.



= "40" : 10 : 50

고분자 형광체 1의 수평균분자량은 폴리스티렌 기준으로  $5.0 \times 10^3$ 이었다. 고분자 형광체 1의 구조에 대해서는 적외선 흡수스펙트럼에서  $960\text{cm}^{-1}$ 의 비닐렌기,  $1520\text{cm}^{-1}$ 의 페닐렌기,  $1100\text{cm}^{-1}$ 의 에테르기,  $2860\text{cm}^{-1}$ 의 알킬기의 흡수를 확인하였다. 또 클로로포름-d를 용매로 사용하여  $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하고, 페닐렌비닐렌기의 H(6.5~8.0ppm 부근), 헵틸옥시기의  $-\text{OCH}_2-$ 의 H(3.5~4.0ppm 부근), 에틸기의  $-\text{CH}_2-$ 의 H(2.5ppm 부근)를 확인하였다. 이들 강도비로부터 계산되는 반복단위의 몰비가 상기 모노머 비율로부터 계산되는 값과 거의 일치하였다.

실시예 1, 2에서, PPV막을 형성하는 데에는 상기 고분자 형광체 1의 1.0중량% 클로로포름 용액을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기EL소자를 얻었다. 발광층 형성시의 조건은 상기 용액을 디핑법으로 50nm의 막 두께로 성막하고 이것을 감압하에 80°C에서 1시간 동안 건조하였다.

얻어진 유기EL소자를 실시예 1, 2와 동일하게 하여 평가한 바, 실시예 1, 2와 같은 결과를 얻었다.

### 산업상 이용 가능성

상기한 바와 같이, 본 발명에 의하면 유기재료와 무기재료의 장점을 가지며, 효율이 높고 수명이 길며 단가가 낮은 유기EL소자를 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

한쌍의 홀주입전극과 음전극, 이들 전극 사이에 적어도 발광기능을 갖는 유기층을 가지며,

상기 유기층에는 공액중합체를 갖는 발광층이 있고,

상기 유기층과 음전극과의 사이에는 홀을 차단함과 동시에 전자를 반송하기 위한 도통패스를 갖는 고저항의 무기전자주입수송층을 포함하는 유기EL소자.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층은 제1 성분으로 일함수 4eV 이하로 알칼리금속원소, 알칼리토금속원소 및 란타노이드계 원소로부터 선택된 1종 이상의 산화물과,

제2 성분으로 일함수 3~5eV의 금속 1종 이상을 함유하는 유기EL소자.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 제2 성분은 Zn, Sn, V, Ru, Sm 및 In로부터 선택된 1종 이상인 유기EL소자.

##### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 알칼리금속원소는 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr 중 1종 이상이고, 알칼리토금속원소는 Mg, Ca 및 Sr 중 1종 이상이며, 란타노이드계 원소는 La 및 Ce로부터 선택된 1종 이상을 갖는 유기EL소자.

##### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층은 그 저항율이  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ 인 유기EL소자.

##### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층은 제2 성분을 전체 성분에 대해 0.2~40몰% 함유하는 유기EL소자.

##### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 고저항의 무기전자주입수송층의 막두께는 0.2~30nm인 유기EL소자.

##### 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 유기층과 홀주입전극과의 사이에는 전자를 차단함과 동시에 홀을 반송하기 위한 도통패스를 갖는 고저항의 무기홀주입수송층을 갖는 유기EL소자.

## 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층은 저항율이  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ 인 유기EL소자.

## 청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층은 금속 및/또는 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물 중 1종 이상을 함유하는 유기EL소자.

## 청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층은 실리콘 및/또는 게로마늄 산화물을 주성분으로 하고, 이 주성분을  $(\text{Si}_{1-x} \text{Ge}_x)\text{O}_y$ 로 표시할 때,

$$0 \leq x \leq 1,$$

$1.7 \leq y \leq 2.2$ 이며, 일함수 4.5eV 이상의 금속 및/또는 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물 중 1종 이상을 함유하는 유기EL소자.

## 청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 금속은 Au, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd 및 Co로부터 선택된 1종 이상인 유기EL소자.

## 청구항 13.

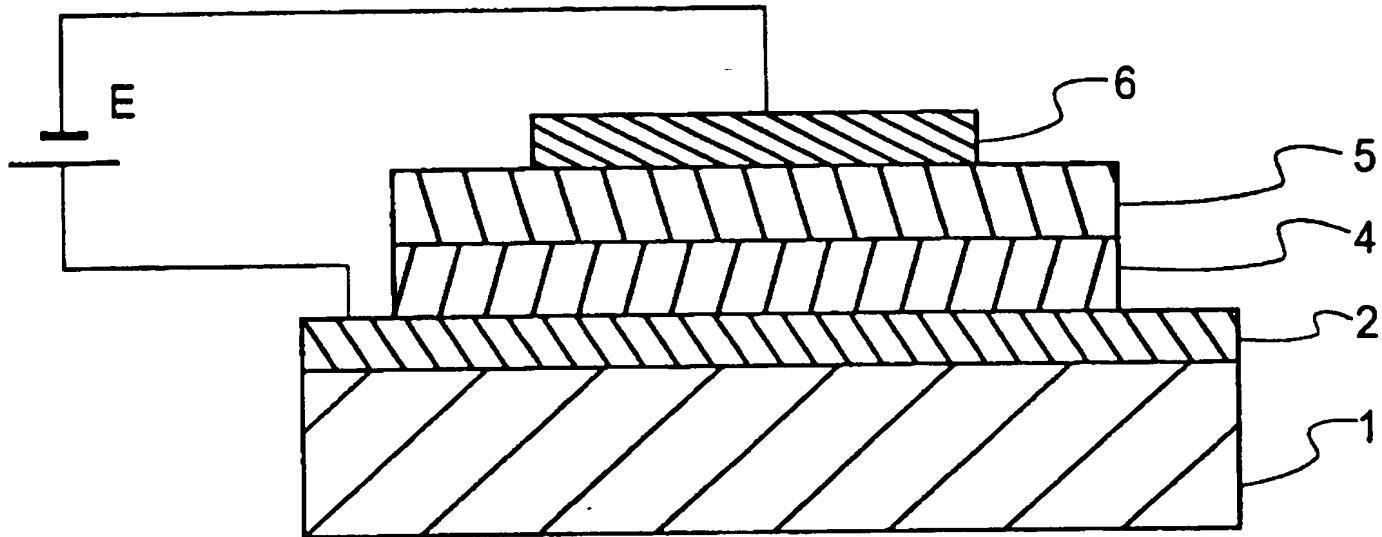
제10항에 있어서, 상기 금속 및/또는 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물 및 봉소화물의 함유량은 0.2~40몰%인 유기EL소자.

## 청구항 14.

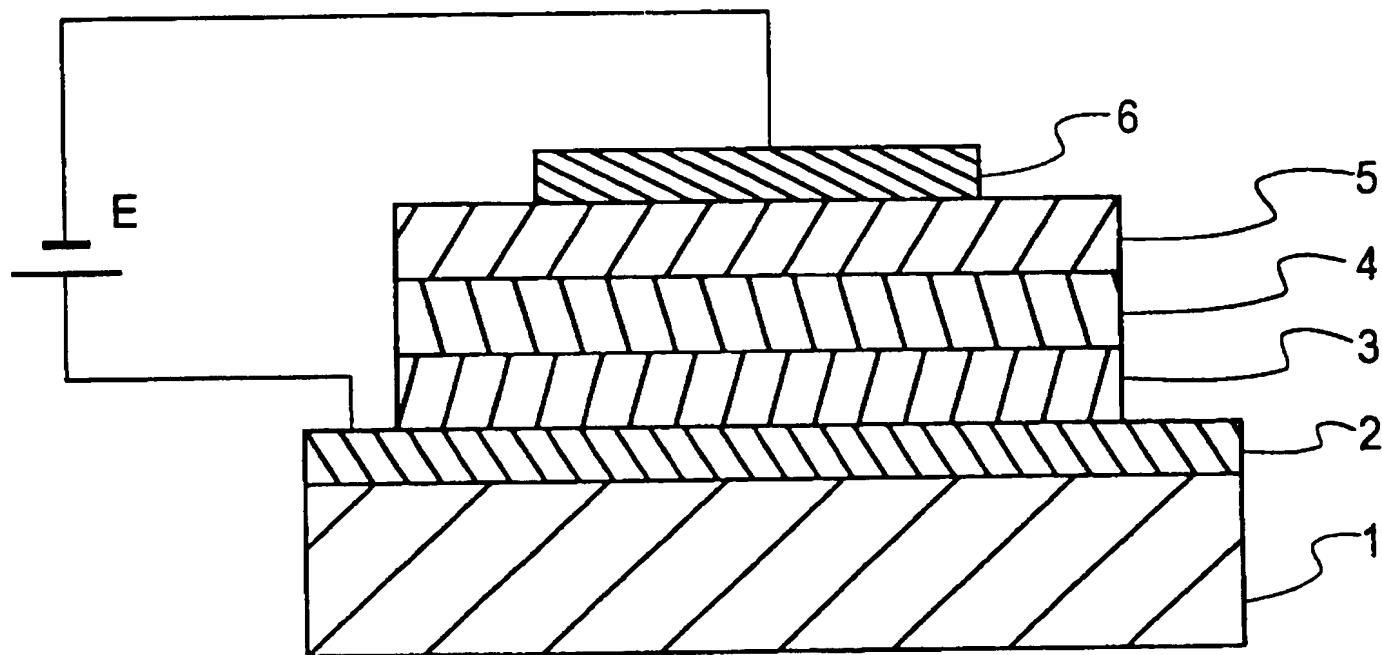
제8항에 있어서, 상기 고저항의 무기홀주입수송층의 두께는 0.2~100nm인 유기EL소자.

도면

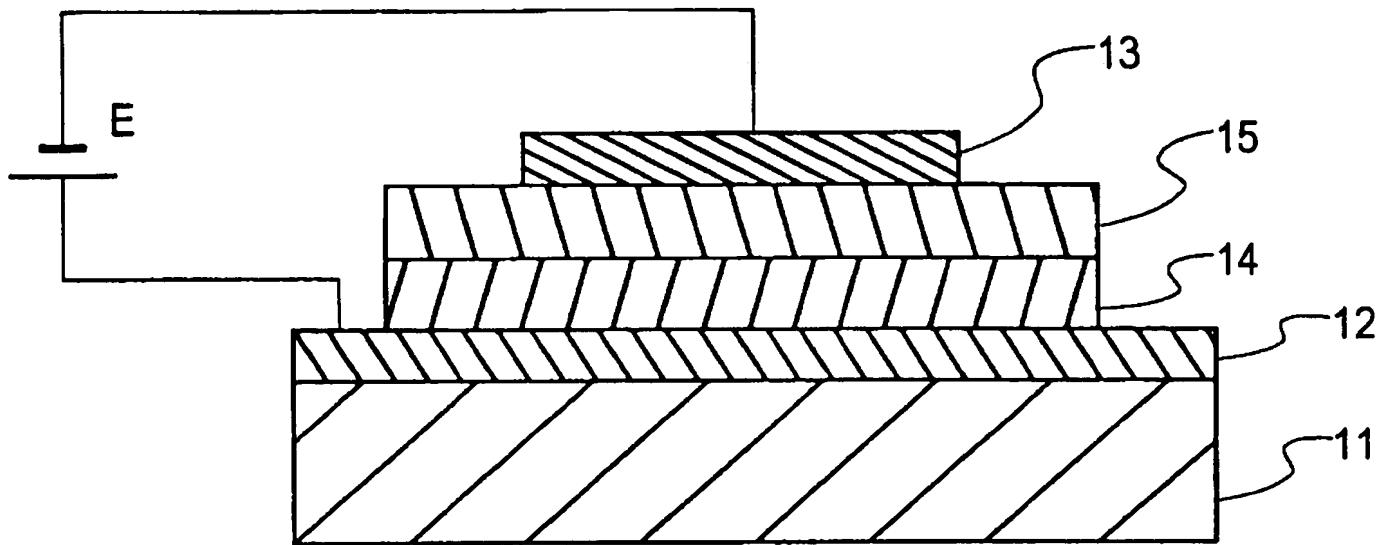
도면 1



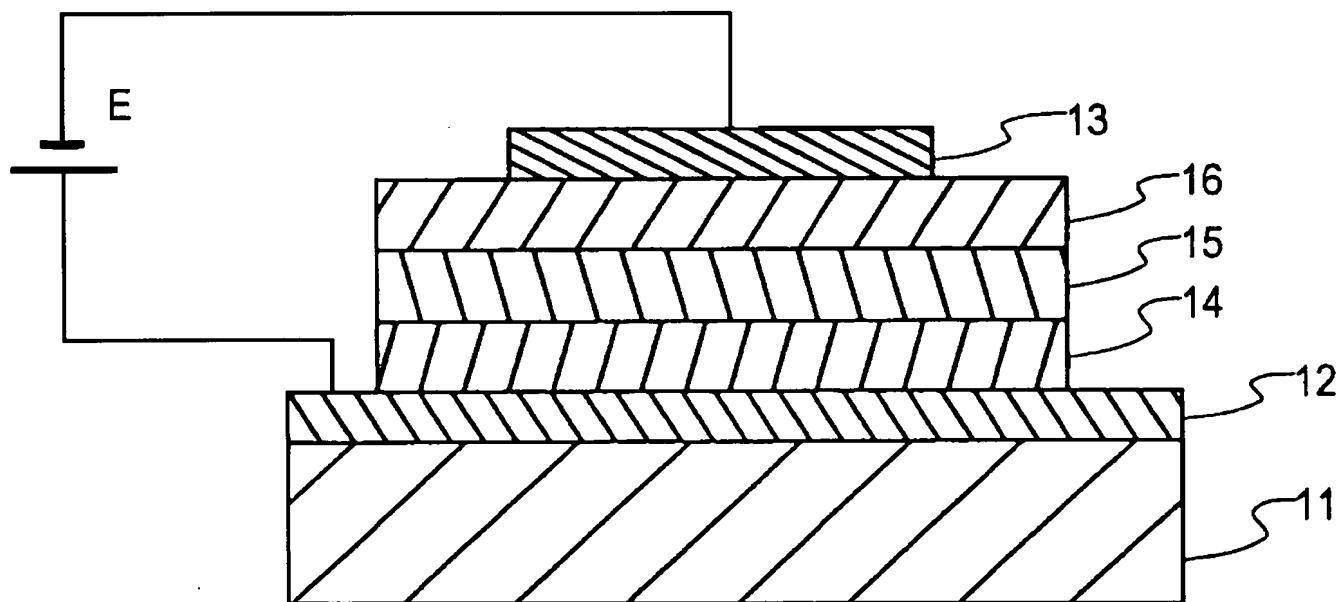
도면 2



도면 3



도면 4



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-215984  
 (43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
 H01L 33/00  
 H05B 33/14

(21)Application number : 11-017730

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 26.01.1999

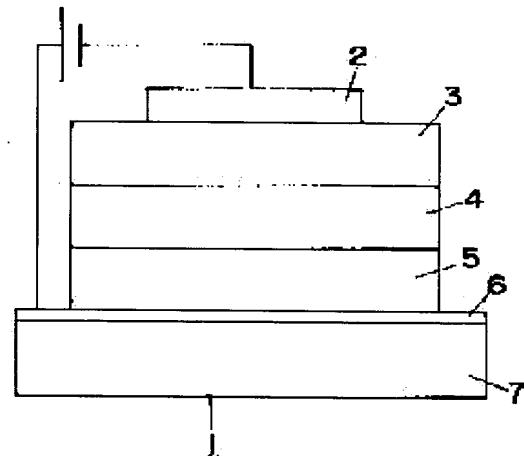
(72)Inventor : KISHIGAMI YASUHISA

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element capable of continuously and stably emitting light for hours with a high luminance.

**SOLUTION:** This organic electroluminescent element 1 comprises an anode 6, a positive hole transport layer 5, a luminescent layer 4, an electron transport layer 3 and a cathode 2. The electron transport layer 3 contains an n-type inorganic compound semiconductor. Because an electron injection efficiency from the cathode 2 to the luminescent layer 4 can be improved, the organic electroluminescent element 1 has a high luminance and allows improvement of a long-time driving characteristic in time of light emission with a high luminance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-215984  
(P2000-215984A)

(43)公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ラーマコード(参考)
H 05 B 33/22		H 05 B 33/22	A 3 K 0 0 7
H 01 L 33/00		H 01 L 33/00	D 5 F 0 4 1
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 8 頁)

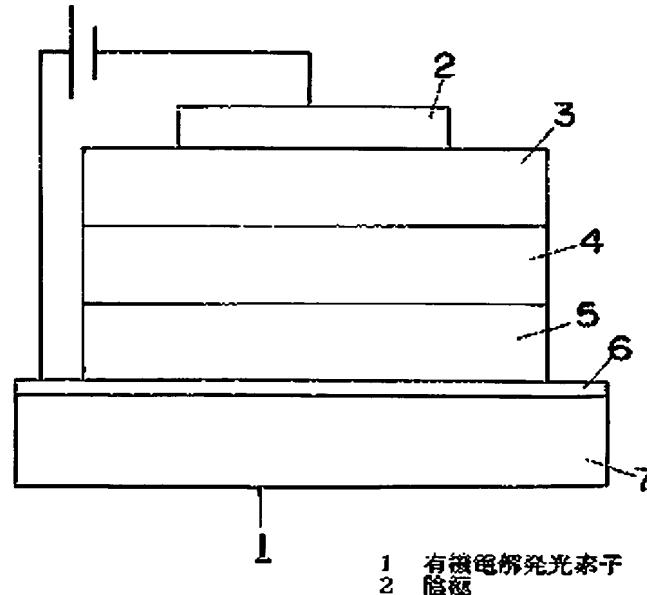
(21)出願番号	特願平11-17730	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成11年1月26日(1999.1.26)	(72)発明者	岸上 泰久 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	100087767 弁理士 西川 恵清 (外1名) Pターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 AB18 B001 D003 DC00 EA02 EB00 EB05 FA01 5F041 AA09 AA12 CA41 CA45 CB03 FF01

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

## (57)【要約】

【課題】 高い発光輝度で、長時間安定して連続発光可能な有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、及び陰極2から構成される。電子輸送層3として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いる。陰極2から発光層4への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子1の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができる。



(2)

特開2000-215984

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び陰極から構成され、電子輸送層として、n型の無機化合物半導体を含むもの用いて成ることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛のうちの少なくとも一つのものを用いて成ることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 電子輸送層を、n型の無機化合物半導体のみで構成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 電子輸送層を、n型の無機化合物半導体及び他の電子輸送材料からなる複層構造又は複合層として構成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 電子輸送層中のn型無機化合物半導体の含有量を、膜厚換算で0.5～500nmとして成ることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 電子輸送層を、n型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 電子輸送層中のn型の無機化合物半導体の含有量を、15～70重量%として成ることを特徴とする請求項6に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、種々の表示装置や、表示装置の光源、バックライト、あるいは光通信機器に使用される発光素子等に用いられる有機電界発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電界発光素子とは、エレクトロルミネッセンス素子又は電界発光素子とも呼ばれる固定蛍光体物質の電界発光を利用した発光デバイスであり、現在無機系材料を発光体として用いた無機電界発光素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトや、フラットパネルディスプレイ等への応用展開が一部で図られている。しかし無機電界発光素子は発光させるための電圧が100V以上と高く、しかも青色発光が難しいため、RGB三原色によるフルカラー化が困難であった。

【0003】 一方、有機材料を発光体として用いた有機電界発光素子に関する研究も古くから注目され、種々な検討が行われてきたが、発光効率が非常に悪いことから

10

発光が提案され、10V以下の低電圧にもかかわらず1000cd/m<sup>2</sup>以上の高い発光輝度が得られることが明らかになった。そしてこれ以降、有機電界発光素子が注目されはじめ、活発な研究が行われるようになった。

【0005】 このような研究開発がなされた結果、有機電界発光素子は、10V程度の低電圧で、100～10000cd/m<sup>2</sup>程度の高輝度の面発光が可能となり、また蛍光物質の種類を選択することにより、青色から赤色までの発光が可能となった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のようにして開発された従来の有機電界発光素子には、高輝度発光時の発光寿命が短く、保存耐久性、信頼性が低いという問題があった。その理由としては、有機電界発光素子の開発において、正孔輸送層に適用できる正孔輸送材料としては陽極から発光層への正孔注入効率が優れたものが開発されたが、陰極から発光層への電子注入効率を向上させるために電子輸送層を配置しようとしても、有機化合物には電子輸送性に優れた材料が少なく、陰極から発光層への電子注入効率が低かったものであり、このことが高輝度化及び低電圧駆動化の妨げとなり、寿命特性の悪化にもつながったことが挙げられる。

【0007】 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、高い発光輝度で、長時間安定して連続発光可能な有機電界発光素子を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に係る有機電界発光素子1は、陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、及び陰極2から構成され、電子輸送層3として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0009】 また本発明の請求項2に係る有機電界発光素子1は、請求項1の構成に加えて、n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛のうちの少なくとも一つのものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0010】 また本発明の請求項3に係る有機電界発光素子1は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体のみで構成して成ることを特徴とするものである。

【0011】 また本発明の請求項4に係る有機電界発光素子1は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体及び他の電子輸送材料からなる複層構造又は複合層として構成して成ることを特徴とするものである。

(3)

特開2000-215984

3

るものである。

【0013】また本発明の請求項6に係る有機電界発光素子1は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層3を、n型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成して成ることを特徴とするものである。

【0014】また本発明の請求項7に係る有機電界発光素子1は、請求項6の構成に加えて、電子輸送層3中のn型の無機化合物半導体の含有量を、15～70重量%として成ることを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0016】本発明に係る有機電界発光素子1は、図1に示すように、陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、陰極2が順に積層したものとして構成されるものであり、陽極6に正電圧を、陰極2に負電圧を印加すると、電子輸送層3を介して発光層4に注入された電子と、正孔輸送層5を介して発光層4に注入された正孔とが、発光層4内にて再結合して発光が起こるものである。

【0017】素子中に正孔を注入するための陰極である陽極6としては、仕事関数が大きい金属、合金、電気伝導性化合物、あるいはこれらの複合物からなる電極材料を用いることが好ましい。ここでこれらの陰極材料としては、仕事関数が4eV以上のものを用いることが好ましい。このような陰極材料としては、具体的には例えば、金等の金属、CuI、インジウムチタンオキサイド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。この陽極6は、例えばこれらの陰極材料を、ガラス基板7上に真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、薄膜に形成することにより作製することができる。

【0018】また、発光層4における発光を、陽極6を透過させて外部に照射する場合には、陽極6の光透過率を10%以上とすることが好ましい。また陽極6のシート抵抗は、数百Ω/□以下とすることが好ましく、特に好ましくは100Ω/□以下とするものである。このシート抵抗は、低ければ低い程好ましいものであるが、現状における実際上の下限は10Ω/□である。

【0019】ここで陽極6の膜厚は、陽極6の光透過率、シート抵抗等の特性を上記のように制御するためには、材料により異なるものであるが、通常は50.0μm以下、好ましくは10～200μmの範囲とするものである。

【0020】一方、素子中に電子を注入するための陰極

4

しい。このような陰極材料としては、具体的には例えば、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、マグネシウム-銀化合物、マグネシウム-インジウム複合物、アルミニウム-リチウム合金、Al/A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>複合物、Al/LiF複合物等が挙げられる。この陰極2は、例えばこれらの陰極材料を、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、薄膜に形成することにより作製することができる。

【0021】また、発光層4における発光を、陰極2を透過させて外部に照射する場合には、陰極2の光透過率を10%以上とすることが好ましい。

【0022】ここで陰極2の膜厚は、陰極2の光透過率等の特性を上記のように制御するために、材料により異なるものであるが、通常は50.0μm以下、好ましくは10～200μmの範囲とするものである。

【0023】発光層4に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、アントラゼン、ナフタレン、ビレン、テトラゼン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ヒスベンゾキサゾリン、ヒスチチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ピラン、キナクリドン、ルブレン、及び螢光色素等があるが、これらに限定されるものではない。発光層4は、これらの化合物のうちから選択される発光材料のみから構成することができる。またこれらの化合物のうちから選択される発光材料を90～99.5重量部、ドーピング材料0.5～1.0重量部含むようにすることも好ましい。この発光層4の厚みは0.5～50.0nm、更に好ましくは0.5～20.0nmとするものである。

【0024】正孔輸送層5を構成する正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を有し、陽極6からの正孔注入効果を有すると共に、発光層4または発光材料に対して傷れた正孔注入効果を有し、また発光層4で生成した電子の正孔輸送層5への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の傷れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、ピラゾリン、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、シアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、こ

(4)

특허 2000-215984

5

得られる。

【0026】また陰極6と正孔輸送層5との間の正孔注入障壁を低減させる目的で、正孔輸送材料として、フタロシアニン誘導体や、4、4'、4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(*m*-MTDATA)等の芳香族三級アミン等を用いると、駆動電圧の低減効果が大きくなる。

【0027】また正孔輸送材料に電子受容物質を添加すると、正孔輸送層5内のキャリア密度が上がって正孔輸送性を向上し、発光輝度を向上することができる。

【0028】また本発明において、電子輸送層3として、*n*型の無機化合物半導体を含むものを用いるものである。このようにすると、陰極2から発光層4への電子注入効率を向上させることができ、有機界発光素子1の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。*n*型の無機化合物半導体としては、特に限定されるものではないが、硫化カドミウム、硫化亜鉛、又は酸化亜鉛、あるいはこれらのうちの二種以上の混合物を用いることが好ましい。これらの化合物は、電子親和力が高く、電子輸送能が高いものであり、また真空蒸着法、スパッタリング法等により、簡易に成膜することができるものである。

【0029】電子輸送層3は、上記のような*n*型の無機化合物半導体のみで形成することができるものであり、このときは膜厚は、0.5~50.0nmに形成することができる、膜厚が0.5nmに満たないと、陰極2から発光層4への電子注入効率の向上の効果が少なく、50.0nmを超えると、印加電圧の増大や、発光効率低下等の問題が発生するおそれがある。

【0030】また電子輸送層3は、*n*型の無機化合物半導体と、他の電子輸送材料とによって構成することもできる。

【0031】他の電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を有し、陰極2からの電子注入効果を有すると共に、発光層4又は発光材料に対して優れた電子輸送効果を有し、また発光層4で生成した正孔の電子輸送層3への移動を防止し、かつ薄膜形成能力に優れた化合物が挙げられる。具体的には例えば、フルオレン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、アントラキノジメタン等やそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】また本発明の有機界発光素子1において、更に効果的な他の電子輸送材料としては、金属錯体化合物、もしくは含窒素五員誘導体が挙げられる。具体的には、金属錯体化合物としては、トリス(8-ヒドロ

6

ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム等を挙げることができるが、これらのものに限定されるものではない。また含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアシアゾール、又はトリアゾール誘導体が好ましく、具体的には、2,5-ヒス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、2,5-ヒス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ヒス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ヒス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ヒス[2-(5-フェニルチアシアゾリル)]ベンゼン、2,5-ヒス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】また上記の他の電子輸送材料に電子供与性物質を添加することも好ましく、このようにすると、電子輸送層3内の電子密度を向上して電子輸送性を向上し、電子の流れが円滑となって発光輝度を向上することができる。

【0034】上記に示すような*n*型の無機化合物半導体と他の電子輸送性材料により、電子輸送層3を構成するにあたっては、電子輸送層3を、*n*型の無機化合物半導体からなる層と、他の電子輸送材料からなる層との、複層構造に形成することができ、また*n*型の無機化合物半導体と、他の電子輸送材料を混合してなる複合層として形成することもできる。

【0035】電子輸送層3を複層構造に形成する場合は、*n*型の無機化合物半導体からなる層と、他の電子輸送材料からなる層を、好ましくは電子親和力のより大きい方が陰極2側となるように配置するものであり、このようにすると、陰極2から電子輸送層3への電子注入効率を向上して電子輸送性を向上することができる。このとき、*n*型の無機化合物半導体からなる層の膜厚を0.5~50.0nm、電子輸送層3全体の膜厚を0.5~80.0nmに形成することが好ましいものである。*n*型の無機化合物半導体からなる層の膜厚が0.5nmに満たないと、陰極2から発光層4への電子注入効率の向上の効果が少なく、50.0nmを超えると、印加電圧の増大や、発光効率低下等の問題が発生するおそれがある。

(5)

特閱 2000-215984

7

とすることが好みしいものである。ここで膜厚換算とは、混合層に含まれるn型の無機化合物半導体にて構造の電子輸送層3におけるn型の無機化合物半導体からなる層を形成すると仮定した場合の、このn型の無機化合物半導体からなる層の厚みに換算した値である。n型の無機化合物半導体からなる層の膜厚換算での配合割り、5nmに満たないと、陰極2から発光層4への電子注入効率の向上の効果が少なく、500nmを超えると、印加電圧の増大や、発光効率低下等の問題が発生するおそれがある。

【0037】また電子輸送層3は、上記のn型の無機化合物半導体を高分子化合物中に分散させた分散層として形成することもできる。このとき使用できる高分子化合物としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性高分子化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリビロール等の導電性高分子等を挙げることができる。

【0038】電子輸送層3を分散層として形成するにあたっては、高分子化合物にn型の無機化合物半導体を分散させた後、クロロホルム、1、2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適当な溶媒を加えて分散液を調製し、例えばスピニコーティング法、ディップティング法等の湿式成膜法等により、形成することができる。

【0039】上記の分散層として形成される電子輸送層3中のn型の無機化合物半導体の配合量は、15～70重量%とすることが好ましく、15重量%に満たないと陰極2から発光層4への電子輸送性能が充分に得られず、70重量%を超えると、成膜する際の分散液の粘度が高くなりすぎて、均一な薄膜を得ることが困難となる。また分散層として形成される電子輸送層3の膜厚は5～1000nmとすることが好ましく、更に好ましくは5～500nmとするものである。

【0040】上記のような材料にて本発明の有機電界発光素子1を作製するにあたっては、例えば、ガラス基板7上に陽極6をスパッタリング法や真空蒸着法等により形成した後、更に正孔輸送層5、発光層4を順次真空蒸着法やスパッタリング法等により形成する。そして、電子輸送層3をn型の無機化合物の単層として形成する場合は、発光層4の形成に続いてn型の無機化合物半導体にて真空蒸着法又はスパッタリング法等の方法により電子輸送層3を形成するものである。また電子輸送層3を複層構造として形成する場合は、発光層4の形成に続い

10

率が良いものである。

〔0041〕また電子輸送層3を分散層として形成する場合は、発光層4の形成に続いてスピニコーティング法、ディッピング法等の湿式成膜法等により電子輸送層3を形成する。そして電子輸送層3の形成後、陰極2を、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により形成することができるものである。このように電子輸送層3を分散層として形成することにより、n型の無機化合物半導体を含む電子輸送層3を、湿式成膜法等の塗布工程により形成することができるものである。またこのときは、正孔輸送層5、発光層4及び電子輸送層3を全てスピニコーティング法、ディッピング法等の湿式成膜法等により形成することもできる。

【0042】またこのようにして陽極6、正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3、陰極2の形成を行った後、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性を向上するために、素子表面に、シリコーン系接着剤にシリカゲル粉末等のフィラーを配合する等して調製される樹脂組成物を塗布硬化させて保護層を設けた後、必要に応じて素子39外間にガラス基板をエポキシ樹脂等を用いて張り合わせたり、あるいは、素子外間にガラス基板を配置した状態でガラス基板と素子の間にシリコンオイル等を封入して素子を保護することも可能である。

【0043】以上のようにして構成される有機電解発光素子1は、高発光輝度化を達成でき、低い駆動電圧で実用的に使用可能な輝度を得られるものであり、また長期駆動時の劣化も大幅に低減することができるものである。本発明に係る有機電解発光素子1は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として49 複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類の光源、表示板、標識等への応用が考えられ、工業的価値が非常に大きいものである。

[0044]

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明は下記の実施例に限られるものではない。

〔0045〕正孔輸送材料としては、N、N'-ビス

(5)

특허 2000-215984

9

する。) [ (株) 同仁化学研究所製] を用いた。また電子輸送材料としては、表1に示す構成にて、n型の無機化合物半導体として硫化カドミウム [ (株) 高純度化学研究所製] 、硫化亜鉛 [ (株) 高純度化学研究所製] 、酸化亜鉛 [ (株) 高純度化学研究所製] を、他の電子輸送材料としては、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール (以下、TAZと略称する。) [ (株) 同仁化学研究所製] を、高分子化合物としては、ポリカーボネート [ 帝人化成製、商品名 バンライトK-1300] を用いた。

【0046】(実施例1) 厚み1mmのガラス基板7にITOを真空蒸着してシート抵抗50Ω/□の陽極6を形成したITOガラス電極 [ 松波ガラス製] を用い、これを中性洗剤、純水、アセトン、エタノールで20分間超音波洗浄した後乾燥させた。このITOガラス電極を、市販の真空蒸着装置 [ TOKUDA製] の基板ホルダーに固定した。一方、ソリブデン製の抵抗加熱ポートを3つ用意し、それぞれにTPD、A143、n型の無機化合物半導体である硫化カドミウムを100mgずつ入れ、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-3}$  Torrまで減圧した。そしてまずTPDを入れた抵抗加熱ポートを加熱していき、水晶振動子膜厚計でモニターしながら、0.2nm/sの蒸着速度で50nmの膜厚に成膜した。続いてA143入りの抵抗加熱ポートを加熱し、同一条件で50nmの膜厚に成膜した。更に、硫化カドミウム入りの抵抗加熱ポートを加熱し、同一条件で50nmの膜厚に成膜した。これを真空チャンバーから取り出し、ステンレス製のマスクを設けた後、再び基板ホルダーに取り付けた。一方、タンクステンフィラメントに、し、含有量が1重量%のAl-Li合金を1g入れ、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-3}$  Torrまで減圧した。そしてタンクステンフィラメントを加熱していき、1nm/sの蒸着速度で150nmの膜厚まで成膜して、陰極2を形成し、有機電界発光素子1を作製した。

【0047】(実施例2) n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウムの代わりに硫化亜鉛を用いた以外は、実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0048】(実施例3) n型の無機化合物半導体として、硫化カドミウムの代わりに酸化亜鉛を用いた以外は、実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0049】(実施例4) 電子輸送層3の膜厚を80nmに形成したこと以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

10

10

ーに入れた。そして電子輸送層3の形成にあたっては、まずTAZを入れた抵抗加熱ポートを加熱して、真空蒸着法によりTAZからなる層を0.2nm/sの蒸着速度で5nmの膜厚に形成した後、硫化カドミウムを入れた抵抗加熱ポートを加熱して真空蒸着により硫化カドミウムからなる層を0.2nm/sの蒸着速度で5nmの膜厚に形成することにより、積層構造の電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

10

【0051】(実施例6) n型の無機化合物半導体として硫化カドミウムを、他の電子輸送材料としてTAZを用い、これらをそれぞれソリブデン製の抵抗加熱ポートに入れ、正孔輸送材料、発光材料と共に、真空チャンバーに入れた。そして電子輸送層3の形成にあたっては、硫化カドミウム入りの抵抗加熱ポートとTAZ入りの加熱ポートとを同時に加熱して、共にり、0.2nm/sの蒸着速度で同時に真空蒸着し、硫化カドミウムを膜厚換算で5nm含む、総膜厚が10nmの、混合層の電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

20

【0052】(実施例7) 陽極6に発光層4の形成まで行ったものを真空チャンバーから取り出し、スピニコート上に固定した。一方、n型の無機化合物半導体である硫化カドミウムを、高分子化合物であるポリカーボネート [ 帝人化成製、商品名 バンライトK-1300] 中に、20重量%の割合で分散させ、更にこのものを1,2-ジクロロメタン中に分散させたものを、発光層4の表面に、1500rpmの条件でスピニコートを行い、膜厚70nmの電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

30

【0053】(実施例8) 陽極6に発光層4の形成まで行ったものを真空チャンバーから取り出し、スピニコート上に固定した。一方、n型の無機化合物半導体である硫化カドミウムを、高分子化合物であるポリカーボネート [ 帝人化成製、商品名 バンライトK-1300] 中に、50重量%の割合で分散させ、更にこのものを1,2-ジクロロメタン中に分散させたものを、発光層4の表面に、1500rpmの条件でスピニコートを行い、膜厚80nmの電子輸送層3を形成した。それ以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

40

(比較例1) 電子輸送層3を形成せず、発光層4を電子輸送層3と兼用させた以外は実施例1と同様に行って、有機電界発光素子1を作製した。

【0054】(評価試験) 上記のようにして作製した各

(7)

特開2000-215984

11

外部に照射された発光の発光輝度を測定した。

【0055】また乾燥室素雰囲気下で有機電界発光素子1に印加する電圧を連続的にあげていった場合の最大輝度を測定した。

【0056】また、乾燥室素雰囲気下で有機電界発光素子1に電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流を流して初期発光輝度100cd/m<sup>2</sup>で直流連続駆動させ、

発光輝度が初期発光輝度の50%まで半減するまでの時\*

12

\*間(輝度半減時間)を測定して、連続駆動性を評価した。

【0057】ここで輝度の測定は輝度計[TOPCON製、品番BM-7]を用いて行った。

【0058】以上の結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

		実施例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1
正孔輸送層	正孔捕獲材料 膜厚(nm)	TPD 50	— 50	— 50	— 50	— 50	— 50	— 60	— 50	— 50
発光層	発光材料 膜厚(nm)	Alq3 50	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
電子輸送層	n型無機化合物半導体 膜厚(nm)	CdS 6	ZnS 8	ZnO 5	CdS 80	— 5	— 6	— —	— —	— —
	分散濃度	— —	— —	— —	— —	— —	— —	20 —	50 —	— —
	他の電子輸送材料 膜厚(nm)	— —	— —	— —	— —	TAZ 5	— 5	— —	— —	— —
	高分子化合物	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
	構成	単層 5	— 5	— 5	— 80	複層 10	複合層 10	分散層 70	分散層 80	— —
	乾燥厚(nm)	— 5	— 5	— 5	— 80	— 10	— 10	— 70	— 80	— —
輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	(et 8V) 最大輝度	9000 20000	6500 13000	6200 17000	11000 21000	10000 29000	11000 23000	10500 16000	2600 18000	4000 10000
輝度半減時間(h:et10mA/m <sup>2</sup> )	200 350	350 330	330 250	— 400	— 400	— 400	100 —	90 —	— —	30

【0060】表1から明らかなように、実施例1～8では、n型無機化合物半導体を含む電子輸送層3を形成していない比較例1よりも、8Vにおける発光輝度が高く、また最大輝度も高いものであり、更に連続駆動性も高いものであることが確認できた。

【0061】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係る有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び陰極から構成され、電子輸送層として、n型の無機化合物半導体を含むものを用いるものであり、陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。

【0062】また本発明の請求項2に係る有機電界発光素子は、請求項1の構成に加えて、n型の無機化合物半導体として、硫酸カドミウム、硫酸亜鉛、又は酸化亜鉛のうちの少なくとも一つのものを用いるものであり、これらの化合物は、電子親和力が高く、電子輸送能が高いため、陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができるものであり、また真空蒸着法、スパッタリング法等により、簡易に成膜することができるものであ

り、n型の無機化合物半導体のみで構成される電子輸送層にて陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。

【0064】また本発明の請求項4に係る有機電界発光素子は、請求項1又は2の構成に加えて、電子輸送層を、n型の無機化合物半導体及び他の電子輸送材料からなる積層構造又は混台層として構成するものであり、n型の無機化合物半導体と他の電子輸送層とからなる電子輸送層にて陰極から発光層への電子注入効率を向上させることができ、有機電界発光素子の高輝度化を達成すると共に、高輝度発光時の長時間駆動性を向上することができるものである。

【0065】また本発明の請求項5に係る有機電界発光素子は、請求項1乃至4のいずれかの構成に加えて、電子輸送層中のn型無機化合物半導体の含有量を、膜厚換算で、5～50.0nmとするものであり、陰極から発光層への電子注入効率の向上の効果と、印加電圧の増大や発光効率低下を抑制する効果をバランス良く得ることができるものである。

【0066】また本発明の請求項6に係る有機電界発光

(8)

特開2000-215984

13

14

【0067】また本発明の請求項7に係る有機電界発光素子は、請求項6の構成に加えて、電子輸送層中のn型の無機化合物半導体の含有量を、15～70重量%とするものであり、陰極から発光層への電子輸送性能が充分に得られると共に、成膜する際の分散液の粘度が高くなりすぎることを抑制して、湿式成膜法にて均一な薄膜に形成することができるものである。

【図面の簡単な説明】

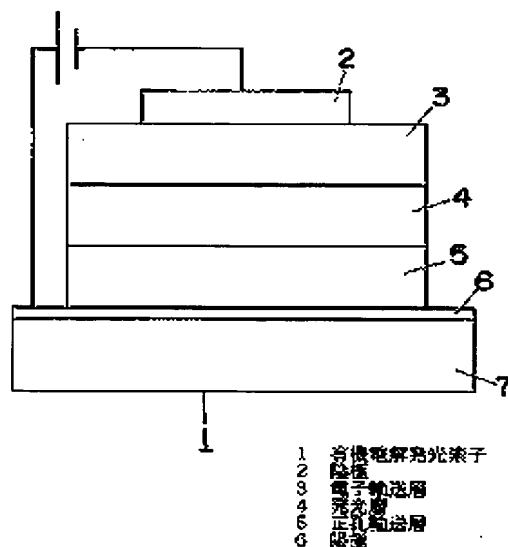
【図1】本発明の実施の形態の一例の概略を示す正面図\*

\*である。

【符号の説明】

- 1 有機電界発光素子
- 2 陰極
- 3 電子輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔輸送層
- 6 陽極

【図1】



PCT

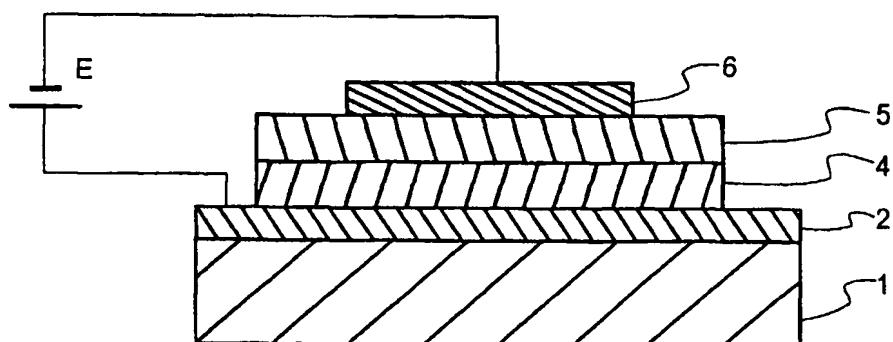
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H05B 33/22, 33/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/56124
		(43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03394		
(22) 国際出願日 1999年6月25日(25.06.99)		
(30) 優先権データ 特願平11/71785 1999年3月17日(17.03.99) JP		(81) 指定国 CN, KR, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
		添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 荒井三千男(ARAI, Michio) 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 石井陽一(ISHII, Yoichi) 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄産ビル3階 Tokyo, (JP)		

(54) Title: ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称 有機EL素子



## (57) Abstract

An organic EL device having merits which organic materials and inorganic material have, a high efficiency, and a long life, and produced at low cost, comprising a couple of a hole injection electrode (2) and a cathode (6), an organic layer (4) provided between the electrodes, having at least a light-emitting function, and including a light-emitting layer containing a conjugated polymer, and an inorganic electron injection layer (5) provided between the organic layer (4) and the cathode (6), including a conductive path for blocking holes and for transporting electrons, and having a high resistance.

(57)要約

本発明の有機EL素子は、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低成本な有機EL素子を提供することを目的とし、この目的を達成するため、一对のホール注入電極2と陰電極6と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層4とを有し、前記有機層4には共役ポリマーを含有する発光層を有し、この有機層4と陰電極6との間にはホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機電子注入層5を有する構成とした。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロバキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL セラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

## 有機EL素子

## 5 技術分野

本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる無機／有機接合構造に関する。

## 10 背景技術

有機EL素子は、ガラス上に大面积で素子を形成できるため、ディスプレー用等に研究開発が進められている。一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITO等の透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しあつ強い発光を示すたとえばAlq3材からなる有機発光層を積層し、さらに、

15 MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成し、基本素子としている。

これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

2層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層が形成された構造または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層が形成された構造がある。3層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造も高分子や混合系で報告されている。

25 図3および図4に、有機EL素子の代表的な構造を示す。

図3では基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15が形成されている。この場合、発光層15は、電子輸送層の機能も果たしている。

図4では、基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15と電子輸送層16が形成されている。

これら有機EL素子においては、共通して、信頼性が問題となっている。すなわち、有機EL素子は、原理的にホール注入電極と、電子注入電極とを有し、これら電極間から効率よくホール・電子を注入輸送するための有機層を必要とする。10 しかしながら、これらの材料は、製造時にダメージを受けやすく、電極との親和性にも問題がある。また、有機薄膜の劣化もLED、LDに較べると著しく大きいという問題を有している。

電界発光(EL)素子は、電界の影響により発光する。このようなELを構成する半導体層での作用は、一対の電極から半導体に注入される電子-ホール対の放射結合を通して行われる。その一例としては、GaPおよび同様なIII族-V族半導体を基礎とする発光ダイオードがある。これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。大面積ディスプレイへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られている。そして、このような無機半導体のなかでもZnSが最も有用である。しかしながら、この系は無視できない実用上の欠点、第1に信頼性が乏しいという問題がある。ZnSに係るメカニズムの一例は、強電界下において、半導体を通って1種のキャリヤが加速されることにより、放射発光によって緩和する半導体の局部的励起が生じることであると考えられる。

25 有機材料の中、アントラセン、ペリレン、そしてココネンのような単体芳香族

分子 (simple aromatic molecules) はエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。

これらの材料の実用上の問題点としては、ZnS と同様にそれらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層 (current-injecting electrode layer 5 s) との接合が困難なことである。

有機材料の昇華などの技術は、得られる層が軟らかく、再結晶し易いという問題を有している。

好適に改質された芳香族化合物のラングミュアーブロジェット (Langmuir-Blodgett) 蒸着等の技術は膜の品質の劣化、能動物質の希釈、さらには、製造コスト 10 の高騰を招く。

アントラセンを利用した電界発光素子は、米国特許第 3 6 2 1 3 2 1 号に開示されている。この素子は、多量の電力を消費し、且つ低ルミネセンスであるという不都合を有している。

改良した素子を提供しようとして、米国特許第 4 6 7 2 2 6 5 号は、発光層と 15 して二層構造を有する電界発光素子を記載している。

しかしながら、前記二層構造に提案されている物質は、前述の不都合を有する有機材料である。

特開平 10-92576 号公報には、少なくとも 1 種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第 1 の表面と接する第 1 の 20 接触層および半導体層の第 2 の表面と接する第 2 の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第 2 の接触層を第 1 の接触層に対して正にすると、半導体層を介して第 1 および第 2 の接触層間に電界をかけると、電荷キャリヤが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリヤを有している電界発光素子が記載されている。

25 また、共役ポリマー自体も知られており、例えば、光学変調器へのそれらの利

用が欧州特許出願第0294061号で検討されている。その場合、ポリアセチレンが第1および第2の電極間の変調構造におけるアクティブ層として使用されている。光学変調効果をもたらすアクティブ層に空間電荷領域を形成するように電極の1つとアクティブ層との間に絶縁層を設ける必要がある。ところが空間電荷層が存在するために、その崩壊により発光を行う電子／正孔対の形成が実現不能にされる。従って、そのような構造はエレクトロルミネンスを示すことができない。いずれにせよ、欧州特許出願第0294061号においてエレクトロルミネンスが発揮されるということは、光学変調効果がそれによって破壊されるのでまったく望ましくない。

10 このような問題を解決するために、有機材料と無機半導体材料のそれぞれのメリットを利用する方法が考えられている。すなわち、有機ホール輸送層を無機p型半導体に置き換えた有機／無機半導体接合である。このような検討は、特許第2636341号、特開平2-139893号公報、特開平2-207488号公報、特開平6-119973号公報で検討されているが、発光特性や基本素子の信頼性で従来素子の有機ELを越える特性を得ることが極めて困難であった。

### 発明の開示

本発明の目的は、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供することである。

20 すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

(1) 一対のホール注入電極と陰電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層とを有し、

前記有機層には共役ポリマーを含有する発光層を有し、

この有機層と陰電極との間にはホールをブロックするとともに電子を搬送する

25 ための導通バスを有する高抵抗の無機電子注入輸送層を有する有機EL素子。

(2) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第1成分として仕事関数4eV以下であって、アルカリ金属元素、およびアルカリ土類金属元素、およびランタノイド系元素から選択される1種以上の酸化物と、  
第2成分として仕事関数3～5eVの金属の1種以上とを含有する上記(1)  
5 の有機EL素子。

(3) 前記第2成分は、Zn, Sn, V, Ru, SmおよびInから選択される1種以上である上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記アルカリ金属元素は、Li, Na, K, Rb, CsおよびFrの1種以上であり、アルカリ土類金属元素は、Mg, CaおよびSrの1種以上で  
10 あり、ランタノイド系元素はLaおよびCeから選択される1種以上を有する上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11}$   
 $\Omega \cdot \text{cm}$ である上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第2成分を全成分に対して、0.  
15 2～40mol%含有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚は、0.2～30nmである上記(1)～(6)のいずれかの有機EL素子。

(8) 前記有機層とホール注入電極との間には電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層を有す  
20 る上記(1)～(7)のいずれかの有機EL素子。

(9) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11}$   
 $\Omega \cdot \text{cm}$ である上記(8)の有機EL素子。

(10) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する  
25 上記(8)または(9)の有機EL素子。

(1 1) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、この主成分を  $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$  と表したとき

$$0 \leq x \leq 1,$$

5 1. 7  $\leq y \leq 2. 2$

であり、

さらに、仕事関数 4. 5 eV 以上の金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか 1 種以上を含有する上記 (8) ~ (1 0) のいずれかの有機 E L 素子。

10 (1 2) 前記金属は、Au, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd および Co のいずれか 1 種以上である上記 (1 0) または (1 1) の有機 E L 素子。

(1 3) 前記金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物の含有量は、0. 2 ~ 4 0 mol% である上記 (1 0) ~ (1 2) の 15 いずれかの有機 E L 素子。

(1 4) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚は、0. 2 ~ 1 0 0 nm である上記 (8) ~ (1 3) のいずれかの有機 E L 素子。

#### 図面の簡単な説明

20 図 1 は、本発明の有機 E L 素子の第 1 の基本構成を示す概略断面図である。

図 2 は、本発明の有機 E L 素子の第 2 の基本構成を示す概略断面図である。

図 3 は、従来の有機 E L 素子の構成例を示した概略断面図である。

図 4 は、従来の有機 E L 素子の他の構成例を示した概略断面図である。

#### 25 作用

本発明の有機EL素子において、発光層に用いられる共役ポリマー (Conjugated Polymer) はポリ (p-フェニレンビニレン) であるのが好ましい。また、好ましくはポリマー膜は、概ね 10 nm から 5 μm の範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは 1 eV から 3.5 eV の範囲で半導体バンドギャップを有する。また、  
5 ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合は、膜内に存在する共役ポリマー中での電荷移動を確保するのに十分であることが望ましい。

共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極在  $\pi$  電子系を有するポリマーを意味する。この非極在化した  $\pi$  電子系は半導体特性をポリマーに付与し、また、ポリマーの骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリヤを担持する能力をポリマーに与えるものである。  
10

そのようなポリマーは、例えば、R.H.フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4(1988)January-March, No.1, の第 37 頁～第 46 頁で検討されている。

有機EL素子は、ホール注入電極およびホール注入層は、ポリマー膜に正の電荷キャリヤを注入し、電子注入電極および電子注入層は、ポリマー膜に負の電荷キャリヤを注入する。これらの電荷キャリヤは、結合して放射的に崩壊する電荷対を形成する。このため、ホール注入電極は高い仕事関数を有するように、また、電子注入電極は低い仕事関数を有するように選択するのが好ましい。  
15

所望のエレクトロルミネセンスを得るために、ポリマー膜は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことが好ましい。欠陥はエレクトロルミネセンス作用を阻害する。  
20

少なくとも一層は形成される高抵抗の無機ホール注入輸送層、または有機の電子注入輸送層は、電荷注入材に加えて、電子対ホールのエレクトロルミネセンス層への注入比を制御し、且つ放射崩壊が高抵抗の無機ホール注入輸送層、または有機の電子注入輸送層から離れて生じることを確実にするのに役立つ。

25 共役ポリマーの膜は、好ましくは、单一共役ポリマーあるいは共役ポリマーの

セグメントを含む單一コポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマーの膜は、共役ポリマーまたはコポリマーと別の適當なポリマーとの混合物から構成されることも可能である。

ポリマー膜のさらに好ましい特徴は以下の通りである。

- 5 (i) ポリマーは酸素、湿度、高温にさらされることに対して安定である。
- (ii) ポリマー膜は良好な下地層との間の接着性、温度上昇および圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、並びに縮み、膨張、再結晶あるいは他の形態変化に対する抵抗性を有する。
- (iii) ポリマー膜は、例えば、高結晶性と高融点により、イオン／原子移動工程  
10 に対して回復性がある。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子は、一対のホール注入電極と陰電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する有機層とを有し、前記有機層には共役ポリマーを有する発光層を有し、この有機層と陰電極との間には高抵抗の無機電子注入層を有する。

陰電極（電子注入電極）は、下記の高抵抗の無機電子注入層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、  
20 Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, Pd および Ni、特に Al, Ag から選択される 1 種または 2 種等の金属元素が好ましい。

これら陰電極薄膜の厚さは、電子を高抵抗の無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50 nm 以上、好ましくは 100 nm 以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は 50 ~ 50  
25 0 nm 程度とすればよい。

また、電子注入電極として必要に応じて下記のものを用いてもよい。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg (Ag : 0.1~50 at%)、Al・Li (Li : 0.5~14 at%)、In・Mg (Mg : 50~80 at%)、Al・Ca (Ca : 0.01~20 at%)等が挙げられる。

電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1 nm以上、好ましくは0.5 nm以上、特に1 nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500 nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに補助電極（保護電極）を設けてもよい。

補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50 nm以上、さらには100 nm以上、特に100~500 nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまう等といった弊害が生じてくる。

補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

電子注入電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50~500 nm程度とすればよい。

ホール注入電極材料は、高抵抗の無機ホール注入輸送層、または有機のホール注入輸送層へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数

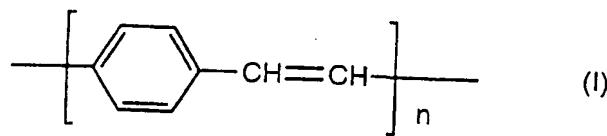
4. 5 eV～5. 5 eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO)、酸化インジウム (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) および酸化亜鉛 (ZnO) のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20 wt%、さらには5～12 wt%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12～32 wt%程度である。

ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>) を含有していてもよい。酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>) の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のmol比で0.5～1.0%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700 nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

電極の厚さは、50～500 nm、特に50～300 nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

20 発光層は、共役ポリマーを有する。発光層の共役ポリマーは、好ましくは、下記式 (I) のポリ (p-フェニレンビニレン) [PPV] であり、下記式において、フェニレン環は、必要に応じて各々独立してアルキル (好適にはメチル)、アルコキシ (好適にはメトキシ若しくはエトキシ)、ハロゲン (好適には塩素若しくは臭素) またはニトロのなかから選択される1つあるいはそれ以上の置換基を有していてもよい。



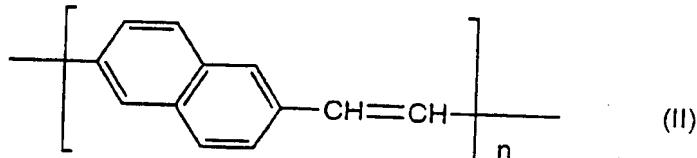
5

ポリ（p-フェニレンビニレン）から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係る有機EL素子の共役ポリマーとして使用されるのに適している。

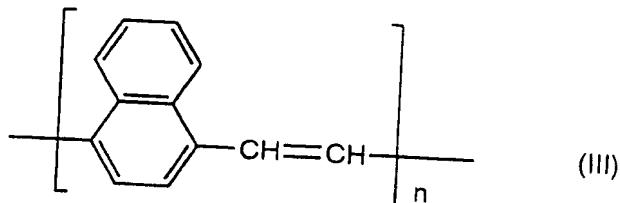
以下にそのような誘導体の典型例を示す。

(i) 式 I のフェニレン環を縮合環系に置き換える、例えば、フェニレン環をアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下の式 (II) ~ (IV) に示すような構造のポリマー。

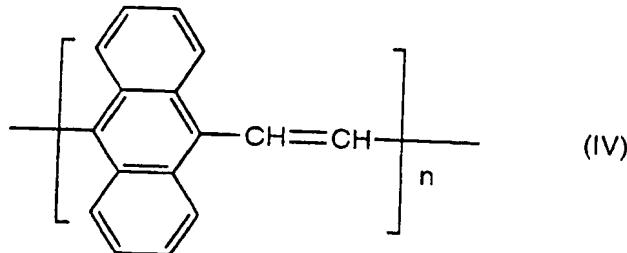
15



20



5



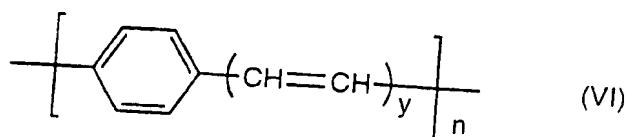
これらの多環系もまた、前記フェニレン環に関して説明した1種または2種以上の置換基を有してもよい。

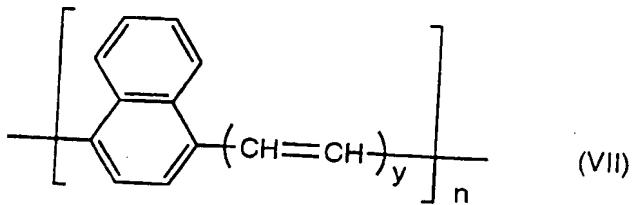
10 (ii) フェニレン環をフラン環などの複素環系に置換することによって得られる、以下の式 (V) に示すような構造のポリマー。

15

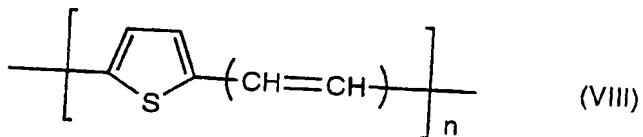
上記フラン環もフェニレン環に対して、前記フェニレン環に関して説明した1種または2種以上の置換基を有してもよい。

15 (iii) 各々のフェニレン環（若しくは上記 (i) あるいは (ii) において説明した他の環系）の1つに結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる以下の式 (VI) ~ (VIII) に示すような構造のポリマー。





5



10

前記各構造式において、yは2、3、4、5、6または7を示す。また、通常、  
 $n = 3 \sim 10000$ 程度である。

同様に、これらの環系は前記フェニレン環に関して説明した種々の置換基を有してもよい。

15 これらの種々の異なるP P V誘導体は異なる半導体エネルギーギャップを有する。従って、半導体エネルギーギャップの異なるP P Vを適宜選択、混合することにより、全可視スペクトル部にわたって異なる波長で発光する電界発光素子を得ることも可能である。

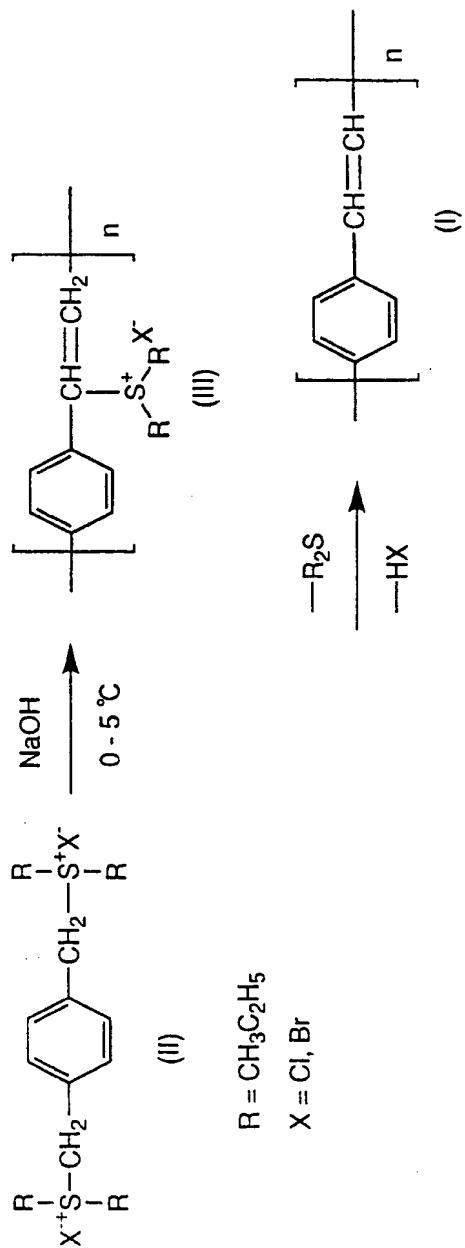
20 共役ポリマー膜は溶液加工または溶融加工可能な「前駆体」ポリマーを化学処理および／または熱処理することによって製造することができる。後者の前駆体ポリマーは引き続いて脱離反応によって共役ポリマーに転化する前に精製または所望の形状に前処理することができる。

前記の各種のP P V誘導体膜は、適当なスルホニウム前駆体を使用することにより同様にして有機EL構造体上に形成することができる。

25 一般に、好ましくは、スルホニウム塩前駆体 (II) よりも有機溶媒に対する溶

解度が高いポリマー前駆体を用いるのが有利な場合がある。アルコキシ基（通常メトキシ）あるいは、ピリジニウム基のような親水性の低い基によって前駆体中のスルホニウム部を置き換えることにより、有機溶媒に対する溶解度を高めることができる。

5 代表的には、ポリ（フェニレンビニレン）の膜は、下記に示すような反応式に基づいた方法により、電極、必要によりホール注入層、電子注入層等が成膜された基板上に形成することができる。



スルホニウム塩単量体 (II) は、水溶液、水エタノール混合液、若しくはメタノール中で前駆体ポリマー (III) に合成される。そのようなプレポリマー (III) の溶液は、ホトレジスト処理のために半導体産業で用いられている一般的なスピニコーティング技術により基板上に形成することができる。また、この他にキャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等によっても成膜することができる。次に、得られた前駆体ポリマー (III) 膜は、通常 200°C から 350°C の温度に加熱することによりポリ (フェニレンビニレン) (I) に転化される。

単量体 (II) の化学合成、その前駆体 (III) への重合、そして PPV への熱転化のために必要な詳細な条件は、文献、例えば、D.D.C.Bradley による *J.Phys.D(Applied Physics)*, 20, 1389(1987) および J.D.Stenger Smith, R.W.Lenz と G.Wegner による *Polymer*, 30, 1048(1989) に記載されている。

ポリ (フェニレンビニレン) 膜の膜厚は、好ましくは 0.1 nm ~ 10 μm、より好ましくは 0.5 nm ~ 1 μm、特に 10 ~ 500 nm である。これらの PPV 膜は、ごくわずかにピンホールしかみられない。PPV 膜は、約 2.5 eV (500 nm) の半導体エネルギーギャップを有する。PPV 膜は、強く、室温で酸素とほとんど反応せず 300°C を超過する温度で空気以外に安定である。

前駆体ポリマーの離脱する基を改質して、脱離反応がさらに別の中間構造を生ずることなく单一反応によって進行することを確実にすることで、材料の秩序化の向上を図ることができる。従って、例えば、n-ジアルキルスルホニウム成分をテトラヒドロチオフェニウム成分に置き換えることができる。後者の成分はジアルキルスルフィドに見られるようにアルキルメルカプタンに分解することなく单一の離脱基として脱離する。ここに述べる例において、使用する前駆体ポリマーはジアルキルスルホニウム成分をジメチルスルフィドおよびテトラトリエブロチオフェン (tetratryebrothiophene) として選択したものを共に含む。これらの前

駆体は共に有機EL素子に使用するのに好適なPPV膜を生じる。

上記以外で、共役ポリマーの膜を形成する好ましい材料としては、ポリ(フェニレン)である。

この材料は、5、6-ジヒドロキシシクロヘキサー1、3-ジエンの生化学的に合成される誘導体を出発物質として製造することができる。これらの誘導体は、ラジカル開始剤を使用することによって重合して单一溶媒に溶ける前駆体ポリマーとすることができます。このポリ(フェニレン)の製造は、Ballardet al, J.Chem. Comm. 954(1983)により詳細に記載されている。

ポリマー前駆体溶液は、基板上に薄い膜としてスピンドルコートされ、そしてその後通常例140°Cから240°Cの範囲で熱処理されて共役ポリ(フェニレン)ポリマーに転換される。

ビニル若しくはジエン単量体を用いる共重合もまたフェニレンコポリマーを得るようを行うことができる。

共役ポリマー膜を形成するために使用することができるさらに別の種類の材料は、主共役鎖に結合した巨大な側鎖基の存在によって、あるいは共役ポリマーをその1つまたはそれ以上の成分が非共役である共重合体構造に組み入れることによってそれ自体溶液加工可能であるかまたは溶融加工可能であるかのいずれかである共役ポリマーが好ましい。例えば、前者の例には以下のものがある。

(a) ポリ(4、4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) [PDPPV] は、両方のビニレンの炭素がフェニル環により置換されているアリーレンビニレンポリマーである。それは、普通の有機溶媒に溶けるので薄い膜を形成できる。

(b) ポリ(1、4-フェニレン-1-フェニルビニレン)とポリ(1、4-フェニレンジフェニルビニレン)ポリマーはPPVの類似物質であり、それぞれ1つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に溶け、キャストまたはスピンドルコートして薄膜となる。

(c) 普通の有機溶媒中で溶液加工可能であり、また、長いアルキル序列（アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い）に関しては、溶融加工も可能であるポリ（3-アルキルチオフェン）ポリマー（アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル等のいずれか1つ）。

(d) ポリ（3-アルキルピロール）ポリマーはポリ（3-アルキルチオフェン）ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有するポリ（2、5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン）ポリマーは溶解加工可能である。

(f) ポリ（フェニルアセチレン）は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によって、材料は可溶性にされる。ポリマーの必要な加工性を得、基板（電極、および必要な機能性薄膜が成膜されたもの）上へ均一な薄膜の形成を容易にするために共役ポリマーと他のポリマーとのポリマーブレンドを形成するのが適している場合もある。

15 共役ポリマーの膜を形成するのに、そのようなコポリマーまたはポリマーブレンドを用いるとき、前記共役ポリマーの膜を組み入れる電界発光素子の活性部位は、コポリマーあるいはポリマーブレンドのパーコレイションしきい値と同じかそれ以上に大きい多量の共役ポリマー部位を含まなければならない。

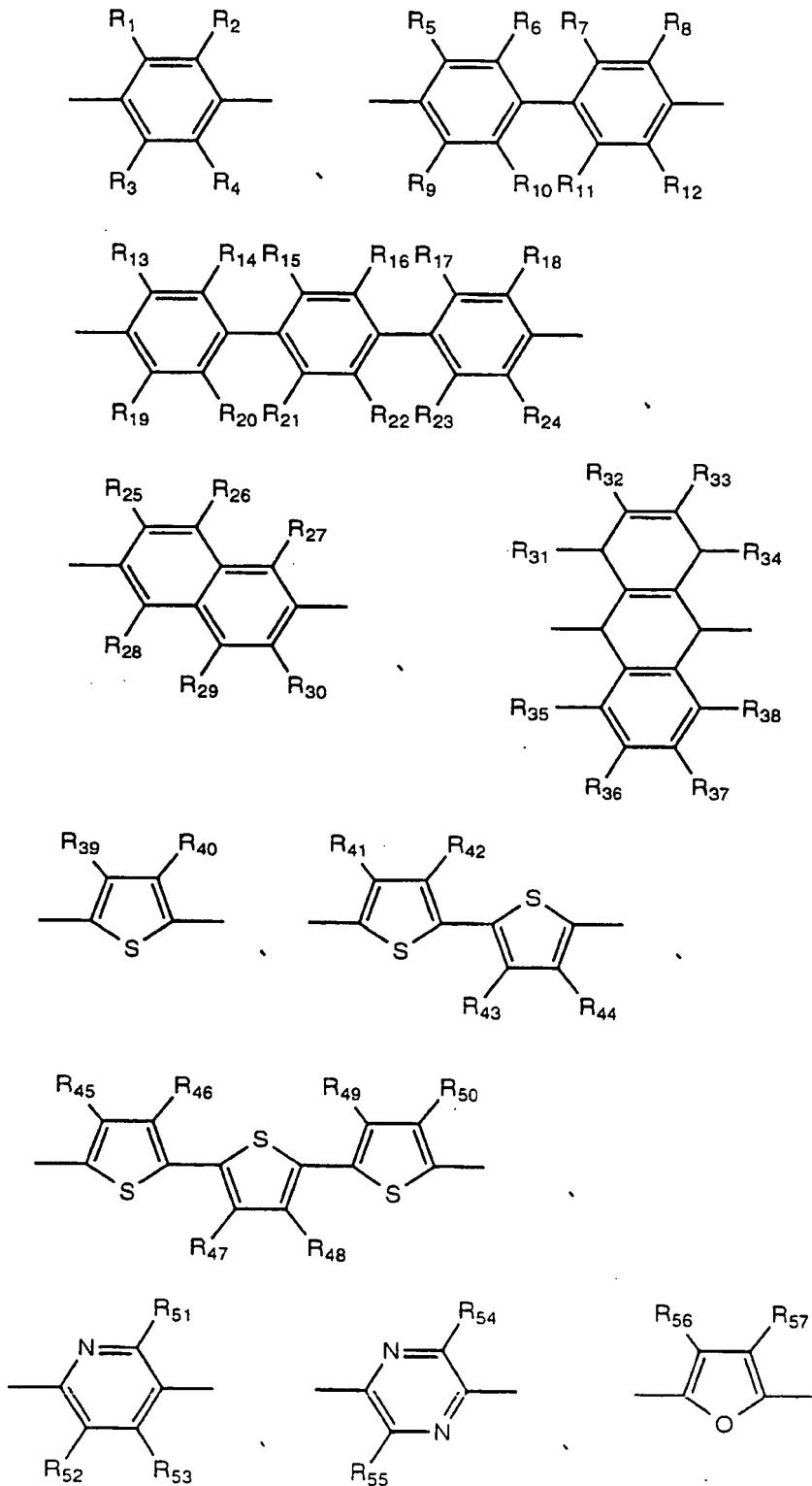
発光層は、異なったバンドギャップおよび／または多数電荷種を有するポリマ一層を有する複合層として形成されているので、例えば、ホール／電子注入層から発光層、あるいは発光層内の特定の領域への注入電荷の集中が達成される。複合層は、ポリマー層の連続析出によって形成することができる。種々の膜がスピンまたはドローコーティングによって共役ポリマーに前駆体の形で付着される場合、共役ポリマーへの転化工程によって膜が不溶性にされるので、その後の層を25 この先に付着された膜を溶解することなく同様に付与することができる。

さらに、発光層に用いられる共役高分子としては、熱重合工程を要しないものとして下記のものを用いることができる。

すなわち、溶媒可溶な共役系高分子であって、この共役高分子の数平均分子量は $10^3 \sim 10^7$ であり、この共役高分子は共役結合が連続した構造であり、この共役高分子は互いに異なる2種有以上の繰り返し単位を有し、それぞれの繰り返し単位は少なくとも1つの共役結合を有し、この共役高分子の薄膜における吸収スペクトルのピーク波長と蛍光スペクトルのピーク波長の差が120nm以上であるものである。それぞれの繰り返し単位からなるホモポリマーにおける光学吸収端エネルギーが最小である繰り返し単位が、共役系高分子中に0.01モル%以上で40モル%以下含まれるものがさらに好ましい。ここで、数平均分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

共役系高分子蛍光体は、蛍光の量子収率が高い共役系高分子蛍光体を得る観点から、下記の(1)～(3)で示される繰り返し構造を含む共役系高分子が好ましい。さらに、好ましくは下記の(4)または(5)で示されるビニレン基とアリール基または複素環化合物基が交互に結合された繰り返し構造を含む共役系高分子である。

本発明の共役系高分子の繰り返し単位としては下記化10に示す2価の芳香族化合物基またはその誘導体基、2価の複素環化合物基またはその誘導体基、



(R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～18のアリール基およびアリーリルオキシ基；ならびに炭素数4～14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

5 下記式(1)～(5)に示す2価の芳香族化合物基またはその誘導体基とビニレン基が結合した基、2価の複素環化合物基またはその誘導体基とビニレン基が結合した基などが例示される。



(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>は互いに異なり、それぞれビニレン基と連続した共役結合を形成するアリーレン基又は2価の複素環化合物基で、かつAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>の少なくとも1つは、炭素数4以上22以下のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、炭素数6以上60以下のアリール基およびアリールオキシ基、並びに炭素数4以上60以下の複素環化合物基から選ばれた少なくとも1種の置換基を少なくとも1個有するアリーレン基又は複素環化合物基である。)



20 (式中、Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>は互いに異なり、それぞれビニレン基と連続した共役結合を形成するアリーレン基又は2価の複素環化合物基で、かつAr<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>の少なくとも1つは、炭素数4以上22以下のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、炭素数6以上60以下のアリール基およびアリールオキシ基、並びに炭素数4以上60以下の複素環化合物基から選ばれた少なくとも1種の置換基を少なくとも1個有するアリーレン基又は複素環化合物基であ

る。)

これらのなかでフェニレン基、置換フェニレン基、ビフェニレン基、置換ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、置換ナフタレンジイル基、アントラセン-9, 10-ジイル基、置換アントラセン-9, 10-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、置換ピリジン-2, 5-ジイル基、チエニレン基および置換チエニレン基が好ましい。さらに好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、チエニレン基である。

ここで、置換基について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。また、炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、メチルチオ基、エチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>は炭素数1～12であることを示す。)、4-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ビロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ビリジリル基などが例示される。

これらから選んだ繰り返し単位からなる共役高分子であって、薄膜における吸収スペクトルのピーク波長と蛍光スペクトルのピーク波長の差が 120 nm 以上である場合に、高い蛍光の量子収率の発光材料を得ることができる。

さらに、これらの繰り返し単位から選んだ共役系高分子であって、光学吸収端エネルギーが最小である繰り返し単位が 0.01 モル% 以上で 40 モル% 以下で含まれている共重合体がより好ましい。これらの繰り返し単位から、ホモポリマーとした場合の光学吸収端エネルギーの差が 0.05 eV 以上あるものを選ぶと、特に高い蛍光の量子収率の発光材料を得ることができるので好ましい。このためには、少なくとも 2 種類以上の異なる化学構造から選ばれることが必要である。

さらに、上記に示した  $A_{r_1}$ ,  $A_{r_2}$ ,  $A_{r_3}$  が同一の化学構造でないものから選ばれることが好ましい。また、光吸収端エネルギーが 0.05 eV 以上異なる繰り返し単位としては、 $A_{r_1}$ ,  $A_{r_2}$ ,  $A_{r_3}$  が置換基を有する場合には、その置換基の少なくとも 1 つをアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基または炭素数 4 以上の複素環化合物基とするか、または  $A_{r_1}$ ,  $A_{r_2}$ ,  $A_{r_3}$  のうち一つまたは二つを複素環化合物基であるものから選んだものが例示される。

さらに、上記  $A_{r_4}$ ,  $A_{r_5}$ ,  $A_{r_6}$  の場合は、 $A_{r_4}$ ,  $A_{r_5}$ ,  $A_{r_6}$  は互いに異なり、かつそれらが置換基を有する場合その置換基の少なくとも 1 つをアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基または炭素数 4 以上の複素環化合物基とすることにより、または  $A_{r_4}$  と  $A_{r_6}$  の一方を複素環化合物基とすることにより、高い蛍光収率を示す共役系高分子を得ることができる。

なお、共役系高分子は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帶びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帶びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。

また、本発明の高分子蛍光体に対する好ましい溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に 0. 1 wt%以上溶解させることができる。溶媒への溶解性等、成膜性のよい重合体を得るためにには、 $A_{r_1}$ 、 $A_{r_2}$ 、 $A_{r_3}$ の組合せ、または $A_{r_4}$ 、 $A_{r_5}$ 、 $A_{r_6}$ の組み合わせのうちで、少なくとも1つが炭素数4～22のアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基；炭素数6～60のアリール基もしくはアリールオキシ基；または炭素数4～60の複素環化合物基を置換基として1個以上核置換されたアリール基または複素環化合物基であることが好ましい。

これらの置換基としては以下のものが例示される。炭素数4～22のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。また、炭素数4～22のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4- $C_1$ ～ $C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1$ ～ $C_{12}$ は炭素数が1～12のいずれかの数であることを示す。）、4- $C_1$ ～ $C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ビロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

これら置換基の選定には前述したように繰り返し単位がそのホモポリマーにおいて光学吸収端エネルギーの差が0.05 eV以上になるように選ぶことが好ましい。また、溶解性の高い共重合体を得る観点から、これらの置換基を有する繰り返し単位の高分子中の含有量は5～100モル%であり、好ましくは15～5 100モル%である。

本発明の重合体の重合度は特に限定されず、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数で好ましくは3～10000、さらに好ましくは3～3000、特に好ましくは4～2000である。

有機EL素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の重合体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけによく、また後述する電荷輸送材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

本発明の共重合体の代表的なものは、アリーレンビニレン系共重合体であり、その合成法としては特に限定されないが、例えば特開平1-254734号公報、特開平1-79217号公報等に記載されている方法と同様な方法を用いて共重合体を得ることができる。すなわち、例えば相当する2種類以上のビス(ハロゲン化メチル)化合物、より具体的には、例えば、2,5-ジエチル-P-キシリレンジプロミド、2,5-ジヘプチルオキシ-P-キシリレンジプロミドおよびp-キシリレンジプロミドとをキシレン/第三級ブチルアルコール混合溶媒中、20第三級ブトキシカリウムを用いて共重合させる脱ハロゲン化水素法をあげることができる。この場合、通常ランダム共重合体となるが、オリゴマーを利用すればブロック共重合体も得られる。

また、相当するビス(ハロゲン化メチル)化合物、より具体的には、例えば、2,5-ジエチル-p-キシリレンジプロミドと2,5-ジヘプチルオキシ-P-キシリレンジプロミドをそれぞれN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリ

フェニルホスфинと反成させてホスホニウム塩を合成し、相当するジアルデヒド化合物、より具体的には、例えば、テレフタルアルデヒドを、例えばエチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて重合させるWitting反応を挙げることができる。共重合体を得るために、2種類以上のジホスホニウム塩および／または2種類以上のジアルデヒド化合物を反応させてもよい。この他に、相当するスルホニウム塩をアルカリ存在下に重合させ、ついで脱スルホニウム塩処理を行うスルホニウム塩分解法などが例示される。また、これらの重合体を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフによる分別等の純化処理をすることが望ましい。

10 本発明の発光材料を用いて作成される有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に設ける発光層中に前述の重合体からなる発光材料が用いられ、かつ上記高抵抗の無機電子注入層を有していれば、特に制限はなく、公知の構造が採用される。例えば、前記高分子蛍光体からなる発光層、もしくは前記高分子蛍光体と電荷輸送材料（電子輸送材料とホール輸送材料の総称を意味する）との混合物からなる発光層と電子注入電極の間に上記高抵抗の無機電子注入層の他、電子輸送材料を含有する電子輸送層を有したり、発光層とホール注入電極との間にホール輸送材料を含むホール輸送層を積層したものが例示される。

また、発光層や電荷輸送層は1層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。さらに、発光層に例えば下記に述べる高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、該高分子蛍光体および／または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

本発明の重合体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料またはホール輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、ホール輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導

体、トリフェニルジアミン誘導体等が、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体等が例示される。

具体的には、特開昭63-70257号、同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

ホール輸送材料としてはトリフェニルジアミン誘導体、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、ホール輸送材料としては4, 4-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送材料としては2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニニウムが好ましい。これらのうち、電子輸送性の化合物とホール輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

発光層と電極の間に有機材料の電荷注入層を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して有機の電荷注入層を形成することができる。また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して1~40重量%であり、より好ましくは2~30重量%である。

本発明の高分子蛍光体と共に使用できる既知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチレン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、

5 テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

電極上に発光材料として上記重合体、または、この重合体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としては、これら材料の溶液、混合液または溶融液を使用してスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法が例示されるが、溶液または混合液をスピンドルコート法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法により成膜するのが特に好ましい。

15 上記共役高分子蛍光体を用いた場合の発光層の膜厚としては0.5 nm～10 μm、好ましくは1 nm～1 μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには、10～500 nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30～200°C、好ましくは60～100°Cの温度で加熱乾燥することが望ましい。このような、  
20 加熱乾燥工程を必要とする場合、下記に示す無機の電荷注入層を電極との間に形成することが好ましい。

本発明の有機EL素子は、上記発光層と、一方の電極である陰電極との間に、高抵抗の無機電子注入輸送層を有する。

25 このように、電子の導通バスを有し、ホールをブロックできる無機電子注入輸送層を有機層と電子注入電極（陰極）の間に配置することで、発光層へ電子を効

率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

また、好ましくは高抵抗の無機電子注入輸送層の第2成分を、全成分に対して0.2～4.0 mol%含有させて導電バスを形成することにより、電子注入電極から発光層側の有機層へ効率よく電子を注入することができる。しかも、有機層から電子注入電極へのホールの移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機電子注入層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したまま電子注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。

高抵抗の無機電子注入輸送層は、好ましくは第1成分として仕事関数4eV以下、より好ましくは1～4eVであって、

20 好ましくはLi, Na, K, Rb, CsおよびFrから選択される1種以上のアルカリ金属元素、または、

好ましくはMg, CaおよびSrから選択される1種以上のアルカリ土類金属元素、または、

25 好ましくはLaおよびCeから選択される1種以上のランタノイド系元素のいずれかの酸化物を含有する。これらのなかでも、特に酸化リチウム、酸化マグネ

シウム、酸化カルシウム、酸化セリウムが好ましい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。また、これらの混合物中には酸化リチウムが  $\text{Li}_2\text{O}$  换算で、50 mol%以上含有されていることが好ましい。

高抵抗の無機電子注入輸送層は、さらに第2成分として  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ru}$ , 5  $\text{Sm}$  および  $\text{In}$  から選択される1種以上の元素を含有する。この場合の第2成分の含有量は、好ましくは0.2～40 mol%、より好ましくは1～20 mol%である。含有量がこれより少ないと電子注入機能が低下し、含有量がこれを超えるとホールブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。第2成分は金属元素の状態でも、酸化物の10 状態であってもよい。

高抵抗である第1成分中に導電性（低抵抗）の第2成分を含有させることにより、絶縁性物質中に導電物質が島状に存在するようになり、電子注入のためのホスピングパスが形成されるものと考えられる。

上記第1成分の酸化物は通常化学量論組成 (stoichiometric composition) であるが、これから多少偏倚して非化学量論的組成 (non-stoichiometry) となっていてもよい。また、第2成分も、通常、酸化物として存在するが、この酸化物も同様である。

高抵抗の無機電子注入輸送層には、他に、不純物として、 $\text{H}$  やスパッタガスに用いる  $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$  等を合計5 at%以下含有していてもよい。

20 なお、高抵抗の無機電子注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくともよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

高抵抗の無機電子注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2～30 nm、特に0.2～20 nm程度が好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、25 電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

上記の高抵抗の無機電子注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記第1成分と第2成分のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、第1成分と第2成分の混合ターゲットを用いてもよい。

高抵抗の無機電子注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr, Ne, Xe, Kr等が使用できる。また、必要によりN<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO<sub>2</sub>を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10 W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10 nm/min、特に1～5 nm/minの範囲が好ましい。

成膜時の基板温度としては、室温(25°C)～150°C程度である。

さらに、本発明の有機EL素子は、上記発光層と、一対の電極との間に、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有していてもよい。

このように、ホールの導通パスを有し、電子をブロックできる高抵抗の無機ホール注入輸送層を有機層とホール注入電極の間に配置することで、発光層へホールを効率よく注入することができ、さらに発光効率が向上するとともに駆動電圧も低下する。

また、好ましくは高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分としてシリコンや、  
25 ゲルマニウム等の金属または半金属の酸化物を用い、これに仕事関数4.5 eV

を十分に發揮できなくなってくる。

上記の高抵抗の無機ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記主成分と金属または金属酸化物等のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、主成分のターゲット上に上記金属または金属酸化物等の小片を配置し、両者の面積比を適当に調整することにより、組成を調整してもよい。

高抵抗の無機ホール注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr, Ne, Xe, Kr等が使用できる。また、必要によりN<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO<sub>2</sub>を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10 W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜率は0.5～10 nm/min、特に1～5 nm/minの範囲が好ましい。

成膜時の基板温度としては、室温(25°C)～150°C程度である。

本発明の有機EL素子は、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有することにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダークスポットの発生を抑えることができる。

また、本発明の有機EL素子は、有機層として上記発光層以外に高抵抗の無機電子注入層に加え、有機の電子輸送層、また、高抵抗の無機ホール注入輸送層に代えて有機のホール注入輸送層を有してもよい。

有機材料からなる電子輸送層、およびホール注入輸送層には、下記の電子注入  
5 輸送性材料、ホール注入輸送性材料を用いることが好ましい。

電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

10 電子注入輸送性化合物は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

15 また、発光層の下層に形成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が200°C以上、より好ましくは300°C以上、特に350°C以上の電子注入輸送性化合物が好ましい。

ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

ホール注入輸送性化合物は、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100

172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：T P D）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

また、発光層の下層に形成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が10 200°C以上、より好ましくは300°C以上、特に350°C以上のホール注入輸送性化合物が好ましい。このような化合物としては、例えばポリアニリン等が挙げられる。

有機のホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10 15～300nmとすることが好ましい。ホールの注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。

有機のホール注入輸送層、電子輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電子、ホールの注入効率も著しく低下する。

真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して

各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を5 含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス10 等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、特には1 ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0. 1 ppm程度である。

封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミニノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

20 封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1～20 μm、より好ましくは1～10 μm、特

に2～8 μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100 μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8 μmの範囲が好ましい。

スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～3.0 wt%、より好ましくは0.1～5 wt%である。

接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、15 GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレーにすることができる。

基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特

性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

5 また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

10 蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用  
15 いればよい。

バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

20 光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～30V程度とされる。

本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1／ホール注入電極2／発光層4／高抵抗の無機電子注入輸送層5／陰電極6とが順次積層された構成としてもよいし、図2に示すように、基板1／ホール注入電極2／高抵抗の無機ホール注入輸送層3／発光層4／高抵抗の無機電子注入輸送層5／陰電極6とが順次積層された構成としてもよい。また、上記の積層順を逆にした、いわゆる逆積層構成としてもよい。これらは、たとえば、ディスプレーの仕様や作製プロセス等により、適宜選択し使用される。図1、2において、ホール注入電極2と電子注入電極6の間には、駆動電源Eが接続されている。

また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し／書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

#### 実施例

15 <実施例1>

ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

この基板上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグнетロンスパッタリング法により、基板温度250°Cで、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、スピンドル用装置の基板ホルダーに固定した。

10～25gのメタノールにつき1gのポリマー濃度のPPVの前駆体メタノール溶液を前記のITOが形成された基板にスピンドルコーティングした。すなわち、25 基板の全表面にポリマー溶液を塗布し、次にその上面を水平に保持して5000

r.p.mまでの速度に回転させてコーティングした。

次に、得られた基板とポリマー前駆体層を真空オーブン中、300°Cの温度で12時間加熱した。この熱処理によって、前駆体ポリマーはPPVに変換された。得られたPPV膜は100~300nmの厚さであった。

5 次いで、基板をスパッタ装置に移し、槽内を $1 \times 10^{-4}$ Pa以下まで減圧した。  
Li<sub>2</sub>OにVを4 mol%混合したターゲットを用い、高抵抗の無機電子注入輸送層を10nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:30sccm、O<sub>2</sub>:5sccmで、室温(25°C)下、成膜レート1nm/min、動作圧力:0.2~2Pa、投入電力:500Wとした。成膜した無機電子注入層の組成は、ターゲットとほぼ同様であった。

次いで、減圧を保ったまま、蒸着法にてAlを200nmの厚さに蒸着して陰電極とし、最後にガラス封止して有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に空気中で、電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ITO側をプラス、Al電極側をマイナスにバイアスした場合、電流は、  
15 電圧の増加とともに増加し、通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、繰り返し発光動作をさせても、輝度の低下はみられなかった。

また、4端子法により高抵抗の無機電子注入層のシート抵抗を測定したところ、膜厚100nmでのシート抵抗は $100\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ であり、抵抗率に換算すると $1 \times 10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

20 <実施例2>

実施例1において、ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1 \times 10^{-4}$ Pa以下まで減圧した。

次いで、ターゲットにSiO<sub>2</sub>と、この上に所定の大きさのAuのペレットを25 配置して用い、高抵抗の無機ホール注入層を20nmの膜厚に成膜した。このと

きのスパッタガスはAr : 30 sccm、O<sub>2</sub> : 5 sccmで、室温(25°C)下、成膜レート1 nm/min、動作圧力0.2~2 Pa、投入電力500 Wとした。成膜した高抵抗の無機ホール注入輸送層の組成は、SiO<sub>2</sub>にAuを4 mol%含有するものであった。

5 その他は実施例1と同様にPPV発光層を形成する等して有機EL素子を得た。得られた有機EL素子に空气中で、電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ITO側をプラス、Al電極側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、繰り返し発光動作をさせても、輝度の低下はみられず、実施例1の素子より  
10 寿命が伸びていることが確認できた。

また、4端子法により高抵抗の無機ホール注入層のシート抵抗を測定したところ、膜厚100 nmでのシート抵抗は10 kΩ/cm<sup>2</sup>であり、抵抗率に換算すると1 × 10<sup>9</sup> Ω · cmであった。

#### <実施例3>

15 実施例1および2において、高抵抗の無機電子注入層の組成を、Li<sub>2</sub>OからNa、K、Rb、CsおよびFrのアルカリ金属元素、またはBe、Mg、Ca、Sr、BaおよびRaのアルカリ土類金属元素、またはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuのランタノイド系元素から選択される1種以上の元素の酸化物に代えても同様の結果  
20 が得られた。

また、VからRu、Zn、SmおよびInから選択される1種以上の元素に代えても同様であった。

#### <実施例4>

実施例2において、高抵抗の無機ホール注入層を成膜する際、ターゲットにGeO<sub>2</sub>と、このターゲット上に所定の大きさのAuのペレットを配置し、高抵抗  
25

の無機ホール注入層を 20 nm の膜厚に成膜した。このときのスパッタガスは Ar : 30 sccm、O<sub>2</sub> : 5 sccm で、室温 (25 °C) 下、成膜レート 1 nm/min、動作圧力 0.2 ~ 2 Pa、投入電力 500 W とした。成膜した無機ホール注入層の組成は、GeO<sub>2</sub> に Au を 2 mol% 含有するものであった。

5 その他は実施例 1 と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子を空気中で、10 mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で駆動したところ、初期輝度は 880 cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧 6, 9 V であった。

また、4 端子法により高抵抗の無機ホール注入層のシート抵抗を測定したところ、膜厚 100 nm でのシート抵抗は 100 Ω/cm<sup>2</sup> であり、抵抗率に換算すると  $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

#### <実施例 5 >

実施例 2 において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際にスパッタガスの O<sub>2</sub> 流量、および膜組成によりターゲットを変えてその主成分の組成を SiO<sub>1.7</sub>、SiO<sub>1.95</sub>、GeO<sub>1.96</sub>、Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>O<sub>1.92</sub> とした他は実施例 1 と同様にして有機EL素子を作製し、発光輝度を評価したところほぼ同等の結果が得られた。

#### <実施例 6 >

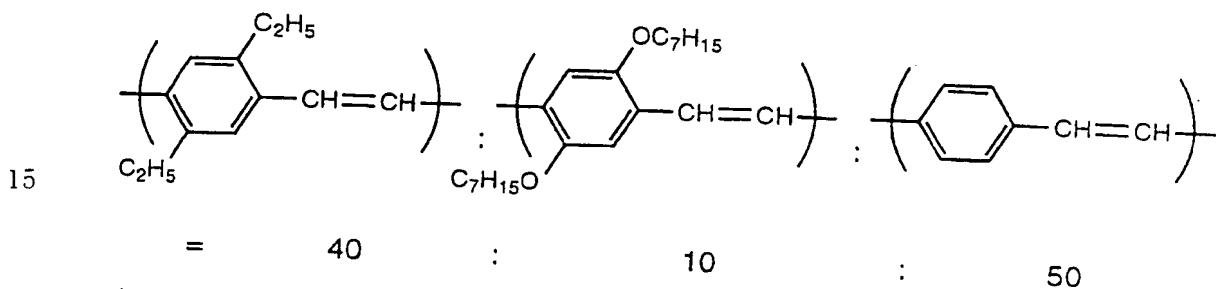
実施例 2 において、高抵抗の無機ホール注入層の金属を、Au から Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd および Co のいずれか 1 種以上、またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物に代えても同等の結果が得られた。

#### <実施例 7 >

##### (高分子蛍光体の合成)

2, 5-ジエチル-2-キシリレンジプロミドを、N, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩 (A) を合成

した。また、2, 5-ジヘプチルオキシ-p-キシリレンジブロミドを、N, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩（B）を合成した。得られた2種類のホスホニウム塩（A）4.1重量部、（B）1.0重量部と、テレフタルアルテヒド0.8重量部とを、エチルアルコールに溶解させた。0.8重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解し、これにエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体0.35重量部を得た。これを高分子蛍光体1という。モノマーの仕込み比から計算される、高分子蛍光体1の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。



この高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $5.0 \times 10^3$ であった。高分子蛍光体1の構造については赤外吸収スペクトルにおいて、960 cm<sup>-1</sup>のビニレン基、1520 cm<sup>-1</sup>のフェニレン基、1100 cm<sup>-1</sup>のエーテル基、2860 cm<sup>-1</sup>のアルキル基の吸収を確認した。また、クロロホルム-dを溶媒として<sup>1</sup>H-NMRを測定し、フェニレンビニレン基のH（6.5~8.0 ppm付近）、ヘプチルオキシ基の-OCH<sub>2</sub>-のH（3.5~4.0 ppm付近）、エチル基の-CH<sub>2</sub>-のH（2.5 ppm付近）を確認した。これらの強度比から25 計算される繰り返し単位のモル比が、上記のモノマーの仕込み比から計算される

値とほぼ一致した。

実施例 1、2において、PPV膜の形成に、上記高分子蛍光体1の1.0 wt%クロロホルム溶液を用いた他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。発光層形成時の条件としては、上記溶液をディッピング法にて50 nmの膜厚に成5膜し、これを減圧下80°Cで1時間乾燥した。

得られた有機EL素子を実施例1、2と同様にして評価したところ、実施例1、2と同様な結果が得られた。

#### 発明の効果

10 以上のように本発明によれば、有機材料と無機材料の有するメリットを併せ持ち、高効率、長寿命で低コストな有機EL素子を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 一対のホール注入電極と陰電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層とを有し、

前記有機層には共役ポリマーを含有する発光層を有し、

5 この有機層と陰電極との間にはホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機電子注入輸送層を有する有機EL素子。

2. 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第1成分として仕事関数4eV以下であって、アルカリ金属元素、およびアルカリ土類金属元素、およびランタノイド系元素から選択される1種以上の酸化物と、

10 第2成分として仕事関数3～5eVの金属の1種以上とを含有する請求の範囲第1項記載の有機EL素子。

3. 前記第2成分は、Zn, Sn, V, Ru, SmおよびInから選択される1種以上である請求の範囲第1項または第2項記載の有機EL素子。

15 4. 前記アルカリ金属元素は、Li, Na, K, Rb, CsおよびFrの1種以上であり、アルカリ土類金属元素は、Mg, CaおよびSrの1種以上であり、ランタノイド系元素はLaおよびCeから選択される1種以上を有する請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の有機EL素子。

5. 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の有機EL素子。

20 6. 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第2成分を全成分に対して、0.2～4.0mol%含有する請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の有機EL素子。

7. 前記高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚は、0.2～30nmである請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の有機EL素子。

25 8. 前記有機層とホール注入電極との間には電子をブロックするとともにホー

ルを搬送するための導通バスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層を有する請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の有機EL素子。

9. 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、抵抗率が  $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  である請求の範囲第8項記載の有機EL素子。

5 10. 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する請求の範囲第8項または第9項記載の有機EL素子。

11. 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、この主成分を  $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$  と表したとき

$$10 \quad 0 \leq x \leq 1,$$

$$1. \quad 7 \leq y \leq 2. \quad 2$$

であり、

さらに、仕事関数4.5eV以上の金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する請求の範囲第8項

15 ～第10項のいずれかに記載の有機EL素子。

12. 前記金属は、Au, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, Pd およびCoのいずれか1種以上である請求の範囲第10項または第11項記載の有機EL素子。

13. 前記金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物の含有量は、0.2～40mol%である請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の有機EL素子。

14. 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚は、0.2～100nmである請求の範囲第8項～第13項のいずれかに記載の有機EL素子。

1/2

FIG. 1

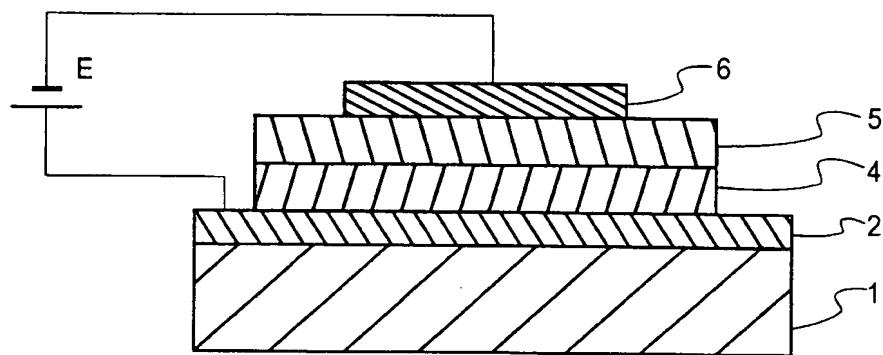
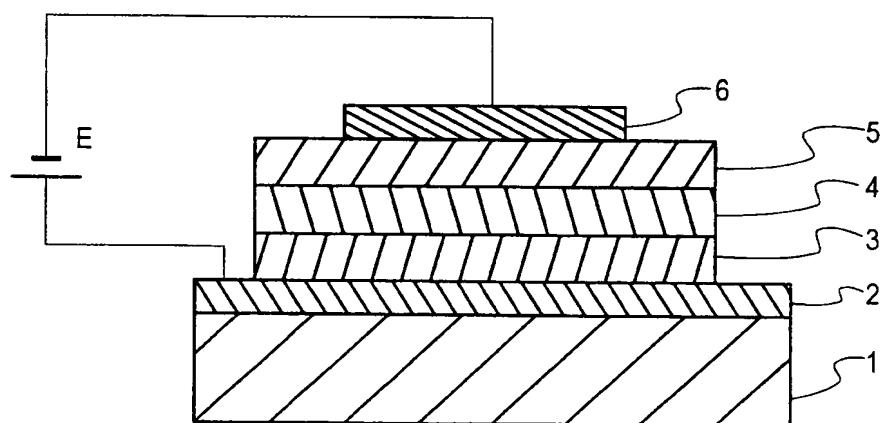


FIG. 2



2/2

FIG. 3

PRIOR ART

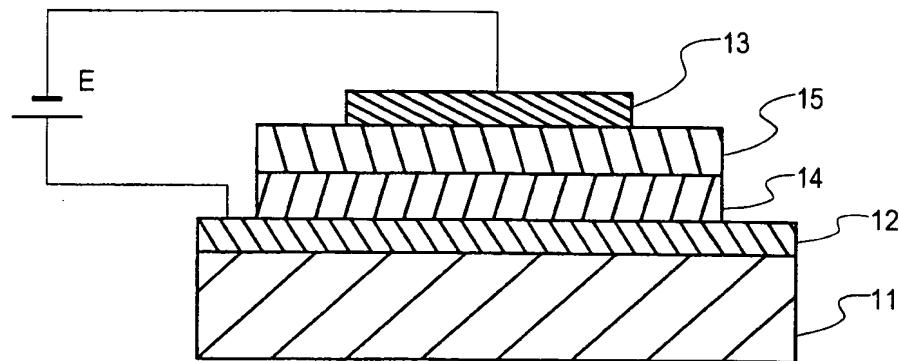
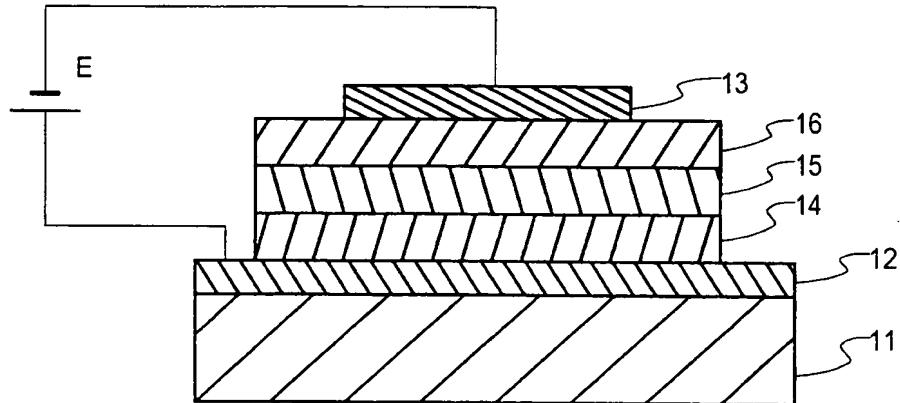


FIG. 4

PRIOR ART



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03394

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> H05B33/00-33/28, G03G5/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-270172, A (Junji Kido), 9 October, 1998 (09. 10. 98),	1, 7
Y	Column 1, line 1 to column 4, line 49 ; column 8, lines 30 to 36 & EP, 855848, A2	8-10, 14
A		2-6, 11-13
Y	J. Phys. D ; Appl. Phys. 29 (1996) Shizuo Tokito, et al., "Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device" p2750-2753	8-10, 14
Y	JP, 5-343183, A (Hitachi, Ltd.), 24 December, 1993 (24. 12. 93), Column 1, lines 1 to 5 ; column 2, lines 25 to 30 ; Fig. 4 (Family: none)	8
A	JP, 4-276668, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 1 October, 1992 (01. 10. 92), Full text (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 August, 1999 (23. 08. 99)	Date of mailing of the international search report 14 September, 1999 (14. 09. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03394

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-17574, A (Pioneer Electronic Corp.), 17 April, 1997 (17. 04. 97), Full text ; Fig. 1 & EP, 740489, A1 & US, 5739635, A	1-7
A	JP, 6-163158, A (Pioneer Electronic Corp.), 10 June, 1994 (10. 06. 94), Column 2, lines 15 to 27 & US, 5457565, A	1-7
A	JP, 10-125474, A (TDK Corp.), 15 May, 1998 (15. 05. 98), Full text (Family: none)	1-7
A	JP, 10-92577, A (Cambridge Display Technology Ltd.), 10 April, 1998 (10. 04. 98), Column 1, line 1 to column 2, line 35 ; Fig. 2 & WO, 9013148, A1 & EP, 423283, B1	1-14
A	JP, 8-288069, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Full text ; Fig. 1 (Family: none)	11

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03394

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H05B 33/22, H05B 33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H05B 33/00-33/28, G03G 5/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 10-270172, A(城戸 淳二) 9. 10月. 1998 (09.10.98) 第1欄1行-第4欄49行, 第8欄30行-36行, & E P, 855848, A2	1, 7 8-10, 14 2-6, 11-13
Y	J. Phys. D; Appl. Phys. 29 (1996) Shizuo Tokito, et al. 「Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device」 p2750-2753	8-10, 14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 08. 99	国際調査報告の発送日 14.09.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今関 雅子 3 X 9529 電話番号 03-3581-1101 内線 3372

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03394

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 5-343183, A (株式会社日立製作所) 24. 12月. 1993 (24.12.93) 第1欄1行-5行, 第2欄2 5行-30行, 第4図 (ファミリーなし)	8
A	JP, 4-276668, A (日本板硝子株式会社) 1. 10月. 1992 (01.10.92) 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 9-17574, A (パイオニア株式会社) 17. 4月. 1997 (17.04.97) 全文, 第1図 &EP, 740489, A1 &US, 5739635, A	1-7
A	JP, 6-163158, A (パイオニア株式会社) 10. 6月. 1994 (10.06.94) 第2欄15行-27行 &US, 5457565, A	1-7
A	JP, 10-125474, A (ティーディーケイ株式会社) 15. 5月. 1998 (15.05.98) 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 10-92577, A (ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド) 10. 4月. 1998 (10.04.98) 第1欄1行-第2欄35行, 第2図 &WO, 9013148, A1 &EP, 423283, B1	1-14
A	JP, 8-288069, A (三洋電機株式会社) 1. 11月. 1996 (01.11.96) 全文, 第1図(ファミリーなし)	11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-231989

(43) Date of publication of application : 22.08.2000

(51) Int.CI.

H05B 33/22

H05B 33/14

(21) Application number : 11-033244

(71) Applicant : TDK CORP

(22) Date of filing : 10.02.1999

(72) Inventor : ARAI MICHIO

KOBORI ISAMU

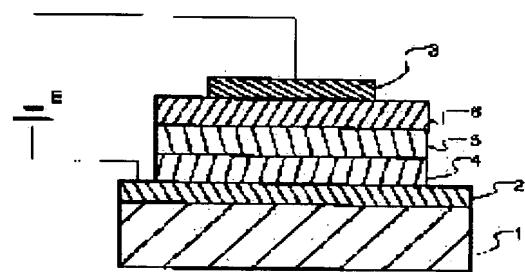
MIHASHI ETSUO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensive organic electroluminescence(EL) element having a performance equal to or more than that of a hole injection transporting layer using conventional organic substance or an element having an electron injection transporting layer, a long lifetime, weatherdurability and high stability and efficiency, which can be easily fabricated with stable physical properties at a film interface even if two or more light emitting layers are provided.

**SOLUTION:** An organic EL element comprises a substrate 1, a hole injecting electrode 2 and an electron injecting electrode 3 formed on the substrate 1, a light emitting layer 5 including organic substance and being interposed between the electrodes 2, 3, and an inorganic insulative electron injection transporting layer 6 between the light emitting layer 5 and the electron injecting electrode 3. The inorganic insulative electron injection transporting layer 6 includes lithium oxide as a main component and magnesium oxide as a stabilizer, wherein lithium oxide is included in 80 mol% or more with respect to all components on an Li<sub>2</sub>O conversion.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-231989

(P2000-231989A)

(13)公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51)Int.Cl.  
H 05 B 33/22  
33/14

識別記号

F I  
H 05 B 33/22  
33/14テ-マ-ト (参考)  
A 3 K 0 0 7  
A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-33244

(22)出願日

平成11年2月10日 (1999.2.10)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 小堀 勇

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

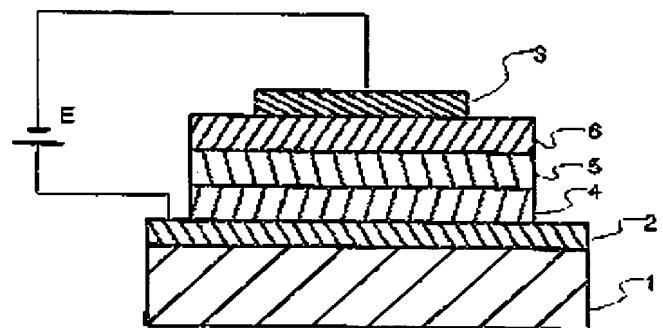
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 従来の有機物質を用いたホール注入輸送層や、電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の性能を有し、長寿命で、耐候性を備え、安定性が高く、高効率で、しかも安価な有機EL素子を実現し、発光層を2層以上とした場合にも、製造が容易で、膜界面での物性が安定した有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板1と、この基板上に形成されたホール注入電極2と電子注入電極3と、これらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層4とを有し、この発光層と電子注入電極の間には、無機絶縁性電子注入輸送層6を有し、この無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化リチウムと、安定剤として酸化マグネシウムとを含有し、前記酸化リチウムが全成分に対して、L<sub>1</sub>O換算で80 mol%以上含有する有機EL素子とした。



(2)

特開 2000-231989

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成されたホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層とを有し、

この発光層と電子注入電極の間に、無機絶縁性電子注入輸送層を有し、

この無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化リチウムと、安定剤として酸化マグネシウムとを含有し、前記酸化リチウムが全成分に対して、シリカ換算で80mol%以上含有する有機EL素子。

【請求項2】 前記無機絶縁性電子注入輸送層の膜厚は、0.1～2nmである請求項1の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機EL（電界発光）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる無機／有機接合構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITOなどの透明電極を形成し、その上有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すとえばA1～3材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAlなどの仕事間数の小さい電極を形成した構造の基本素子としている。

【0003】これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挿まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

【0004】2層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層が形成された構造または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層が形成された構造がある。3層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造がある。また、單一層に全ての役割を持たせた單層構造も高分子や複合系で報告されている。

【0005】図3および図4に、有機EL素子の代表的な構造を示す。図3では基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15が形成されている。この場合、発光層15は、電子輸送層の機能も果たしている。

【0006】図4では、基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であ

10

20

30

30

40

子は、原理的にホール注入電極と、電子注入電極とを有し、これら電極間から効率よくホール・電子を注入輸送するための有機層を必要とする。しかしながら、これらの材料は、製造時にダメージを受けやすく、電極との親和性にも問題がある。また、電子注入用の電子注入電極に仕事間数の低い金属を用いる必要がある。そのため、材料としてMgAl、Al等などを用いらざるを得ない。しかし、これらの材料は酸化し易く、安定性に欠け、有機EL素子の寿命を律したり、信頼性の問題を極く大きな要因となっている。さらに、有機薄膜の劣化もLED（発光ダイオード）、LD（レーザーダイオード）に較べると著しく大きいという問題を有している。

【0008】また、有機材料は比較的高価なものが多く、低コストの有機EL素子応用製品を提供するためには、その一部の構成膜を安価な無機材料で置き換えるとのメリットは大きい。

【0009】さらに、今まで以上に発光効率を改善し、より低い駆動電圧で、より消費電流の少ない素子の開発も望まれている。

【0010】このような問題を解決するために、有機材料と無機半導体材料のそれぞれのメリットを利用する方法が考えられている。すなわち、有機ホール輸送層を無機p型半導体に置き換えた有機／無機半導体接合である。このような検討は、特許第2636341号、特開平2-139893号公報、特開平2-207488号公報、特開平6-119973号公報で検討されているが、発光特性や基本素子の信頼性で素子従来の有機ELを超える特性を得ることが不可能であった。

【0011】上記点に鑑み、本発明者らは特願平10-303350号において、第1成分として酸化リチウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、および酸化セシウムから選択される1種以上の酸化物と、第2成分として酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、および酸化カルシウムから選択される1種以上の酸化物と、第3成分として酸化シリコン、および／または酸化ゲルマニウムとを含有する無機絶縁性電子注入輸送層を提案するに至った。

【0012】しかしながら、上記無機絶縁性電子注入輸送層を有する有機EL素子においても、電子注入性が十分でなかったり、スパッタ法で成膜する際に用いるターゲットの製造が困難であるなどの問題を有していた。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の有機物質を用いた電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の性能を有し、従来の無機材料に比べ電子注入効率が高く、長寿命で、耐候性を備え、安定性が高

(3)

特開2000-231989

3

## 【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 基板と、この基板上に形成されたホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層とを有し、この発光層と電子注入電極の間には、無機絶縁性電子注入輸送層を有し、この無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化リチウムと、安定剤として酸化マグネシウムとを含有し、前記酸化リチウムが全成分に対し、 $\text{Li}_2\text{O}$ 換算で80 mol%以上含有する有機EL素子。

(2) 前記無機絶縁性電子注入輸送層の膜厚は、0.1~2 nmである上記(1)の有機EL素子。

## 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板と、この基板上に形成されたホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層とを有し、この発光層と電子注入電極の間には、無機絶縁性電子注入輸送層を有し、この無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化リチウムと、安定剤として酸化マグネシウムとを含有し、前記酸化リチウムが全成分に対し、 $\text{Li}_2\text{O}$ 換算で80 mol%以上含有する有機EL素子である。

【0017】主成分としての酸化リチウムと、安定剤としての酸化マグネシウムにより無機絶縁性電子注入輸送層を構成することにより、無機絶縁性電子注入輸送層の電子注入効率を飛躍的に向上させることができる。また、特別に電子注入機能を有する電極を形成する必要がなく、比較的安定性が高く、導電率の良好な金属電極を用いることができる。そして、素子の寿命が延びることになる。

【0018】無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )が全成分に対し80 mol%以上、好ましくは80~98 mol%、特に90~98 mol%含有されている。主成分の組成が前記範囲を超えると、電子注入機能が著しく低下していく。

【0019】無機絶縁性電子注入輸送層は、安定剤として酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )が全成分中、上記主成分を除いた残量、つまり20 mol%以下、好ましくは2~20 mol%，特に2~10 mol%含有されている。安定剤の組成が前記範囲より少ないと、無機絶縁性電子注入輸送層薄膜や、ターゲットの安定性が低下していく。

【0020】安定剤の酸化マグネシウムは、バンドギャップが大きく、仕事関数が低いため、酸化リチウムの高い電子注入性を維持したまま、安定性を向上させることができる。また、ターゲットの焼結性を向上させ、ターゲット

4

【0021】上記の各酸化物は、通常、化学量論的組成(stoichiometric composition)となっているが、これから多少偏倚し、非化学量論的組成(non-stoichiometry)となっていてもよい。

【0022】無機絶縁性電子注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.1~2 nm、より好ましくは0.3~0.8 nmである。

【0023】上記の無機絶縁性電子注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、EB蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが可能であるが、スパッタ法が好ましい。

【0024】無機絶縁性電子注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加え $\text{O}_2$ を1~99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。ターゲットとしては上記酸化物を用い、1元または多元スパッタすればよい。

【0025】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DC反応性スパッタ法等が使用できるが、特にRFスパッタが好ましい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1~10 W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5~1.0 nm/mm、特に1~5 nm/mmの範囲が好ましい。成膜時の基板温度としては、室温(25°C)~150°C程度である。

【0026】また、反応性スパッタを行ってもよく、反応性ガスとしては、窒素を混入する場合、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 等が挙げられ、炭素を混入する場合、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0027】なお、無機絶縁性電子注入輸送層を形成する際、下地となる有機層等がアッシング(Ashing)され、ダメージを免ける恐れがある場合、無機絶縁性電子注入輸送層を2層に分けて積層するとよい。すなわち、最初に酸素を加えることなく薄く積層し、さらに酸素を加えて厚く積層する。この場合、酸素を加えないときの膜厚は全体の1/5~4/5程度とする。このとき、酸素を加えないで成膜した酸素欠乏層は通常の酸素含有量の60~90%程度が好ましい。また、酸素を加えて成膜した酸化層は通常の酸化物としての化学量論組成で存在するが、これから多少偏倚していてもよい。したがって、酸素欠乏層と酸化層との酸素含有量の差は、好まし

(4)

특허 2000-231989

5

【0029】無機絶縁性電子注入輸送層の上(発光層と反対側)には、陰極板を有する。陰極板は、下記の無機絶縁性電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNi、特にAl, Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0030】これら陰極板の厚さは、電子を無機絶縁性電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50~500nm程度とすればよい。

【0031】本発明の有機EL素子は、下記無機絶縁性電子注入輸送層との組み合わせにおいて、陰極板として上記金属元素を用いることが好ましいが、必要に応じて下記のものを用いてもよい。例えば、K, Li, Na, Mg, La, Ce, Ca, Sr, Ba, Sn, Zn, Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系。例えばAg-Mg (Ag: 0.1~5.0at%), Al-Li (Li: 0.01~1.4at%), In-Mg (Mg: 5.0~8.0at%), Al-Ca (Ca: 0.01~2.0at%)等が挙げられる。

【0032】上記電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに補助電極(保護電極)を設けてもよい。

【0033】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差破壊性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が遠くなってしまう等といった弊害が生じてくる。

【0034】補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

10

ールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV~5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(ZTO)、酸化インジウム(Indium oxide)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚してもよい。Indium oxideに対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20wt%、さらには5~12wt%が好ましい。また、ITOとのIndium oxideに対するZnOの混合比は、通常、12~32wt%程度である。

10

【0037】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を含有しててもよい。酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のwt比で0.5~10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

20

【0038】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400~700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、特に60%以上、さらには70%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

20

【0039】電極の厚さは、50~500nm、特に50~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の強度等の点でも問題がある。

30

【0040】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/ホール注入電極2/ホール注入輸送層4/発光層5/無機絶縁性電子注入輸送層6/陰極板3とした構成を有する。また、図2に示すように、基板1/陰極板3/無機絶縁性電子注入輸送層6/発光層5/ホール注入輸送層4/ホール注入電極2と、逆構造としてもよい。図1、2において、ホール注入電極2と陰極板3の間には、駆動電源Eが接続されている。

30

【0041】これらの構成は、素子に求められる性能や使用目的などにより、適宜最適な構成を選択したり、必要な変更を加えて使用することができる。

40

【0042】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【0043】発光層は、ホール(正孔)および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子

ても良い。

【0045】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、必要により設けられる電子輸送層は、無機絶縁性電子注入輸送層からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。なお、通常、有機の電子輸送層は設けない。

【0046】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0047】ホール注入輸送層の厚さおよび電子輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホールの注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0048】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリノン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0049】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層におけるドーパントの含有量は、0.1～10体積%、さらには0.1～5体積%であることが好ましい。なお、ルブレン系のドーパントの場合、0.01～20体積%程度が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することに

好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平6-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0051】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ(1)-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロル-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジブロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0052】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

46 【0053】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(6)

9

フトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II I)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(バラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(バラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(バラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0053】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-ヌ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-ヌ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-ヌ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-ヌ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-ヌ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-ヌ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってよい。

【0054】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0055】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)

(6)

特開2000-231989

10

子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層におけるドーパントの含有量は、0.01~20体積%、さらには0.1~1.5体積%とすることが好ましい。

【0057】混合層では、キャリアのホッピング伝導がかかるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0058】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各自、後述のホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送性化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0059】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A193)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0060】ホール注入輸送層性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0061】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0062】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~150nmとすることが好ましく、さらには50~100nmとすることが好ましい。

【0063】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同

(7)

**11**

を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0064】また、ホール注入輸送性化合物は、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0065】必要に応じて設けられる電子輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ビリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。この有機物材料の電子輸送層は、通常、必要ではないが、素子の構成その他の条件により設けてよい。

【0066】ホール注入輸送層、発光層および有機材料の電子輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0067】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-11</sup>Pa以下の真空中度とし、蒸着速度は0.1~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で追従して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特徴が得られる。また、素子の駆動電圧を低く

特開2000-231989

**12**

台物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0069】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0070】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、船アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0071】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、カラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円筒算の直径が1~20μm、より好ましくは1~10μm、特に2~8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長10μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0072】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0073】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~3.0wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0074】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

(8)

13

晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好みしくはガラス基板が用いられる。基板は、通常光取り出し側となるため、上記電極と同様な光透過性を有することが好みしい。

【0076】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレーにすることができる。

【0077】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誇音体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0078】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0079】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0080】また、誇音体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0081】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0082】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0083】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターニングが出来るようなものが好みしい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO等）の成膜時にダメージを受けないような材料が好みしい。

【0084】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

特開2000-231989

14

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。次いで、この基板をスパッタ装置の基板ホルダーに固定し、ITO酸化物ターゲットを用い、DCマグネットロンスパッタリング法によりITOホール注入電極層を形成した。

【0087】ITOが成膜された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0088】次いで、蒸着法により、ポリチオフェンを蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成し、TPDを蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0089】減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（A1q3）と、ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。その際、A1q3に対してルブレンを10%ドープした。

【0090】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、原料として酸化リチウム（Li<sub>2</sub>O）、酸化マグネシウムを、全成分に対しそれぞれ、下記表1に示すような各サンプル1～5の組成となるように混合したターゲットを用い、それぞれ無機絶縁性電子注入輸送層を0.8nmの膜厚に成膜した。このときの成膜条件として、基板温度：25°C、スパッタガス：Ar、成膜レート：1nm/min、動作圧力：0.5Pa、投入管圧：5W/cm<sup>2</sup>とした。このとき、初めにスパッタガスをAr：100%として100sccm供給しながら無機絶縁性電子注入輸送層を0.4nmの膜厚に成膜し、続けてAr/O<sub>2</sub>：1/1として100sccm供給しながら無機絶縁性電子注入輸送層を0.4nmの膜厚に成膜した。

【0091】さらに、減圧を保ったまま、A1を200nmの厚さに蒸着して陰電極とした。

【0092】最後にガラス封止して有機EL素子、各サンプルを得た。また、上記無機絶縁性電子注入輸送層に代えて、蒸着法により、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（A1q3）を蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とし、さらに、減圧状態を保ったまま、Mg/Ag（重量比10：1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着して電子注入電極とした以外は上記と同様にして有機EL素子を作製し、比較サンプルとした。

(9)

特開 2000-231989

15

2の発光輝度を基準として、これに対する輝度の増減率を求めた。結果を表2に示す。なお、サンプルらはLi<sub>2</sub>Oを9.8 mol%以上、MgOを2 mol%以下としたが、ターゲットの焼結性が悪化し、ターゲットを作製することができなかった。

【0094】また、有機の比較サンプルは100時間以内で輝度が半減したのに対して本発明サンプル2は、輝度半減時間が200時間以上であった。

【0095】

【表1】

サンプル No.	Li <sub>2</sub> O (mol%)	MgO (mol%)	輝度増減率 (%)
1*	70	30	-20
2	80	20	0
3	90	10	20
4	95	5	30
5*	>98	<2	ターゲット 焼結せず

\*) は比較サンプルを表す

【0096】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、従来の有機

\* 機物質を用いたホール注入輸送層や、電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の性能を有し、長寿命で、耐候性を備え、安定性が高く、高効率で、しかも安価な有機EL素子を実現することができる。

【0097】また、発光層を2層以上とした場合にも、製造が容易で、膜界面での物性が安定した有機EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の構成例を示す概略断面図である。

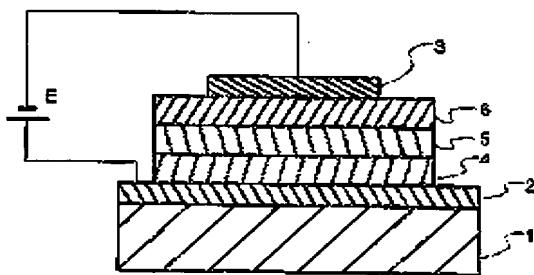
【図3】従来の有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。

【図4】従来の有機EL素子の他の構成例を示す概略断面図である。

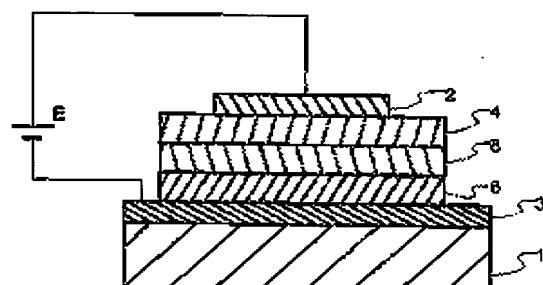
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 陰極
- 4 ホール注入輸送層
- 5 発光層
- 6 無機絶縁性電子注入輸送層

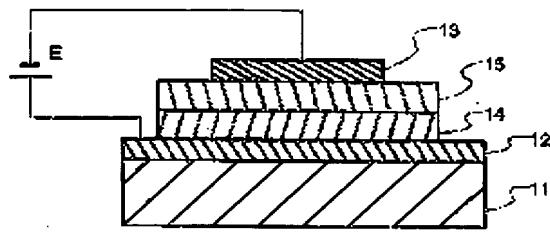
【図1】



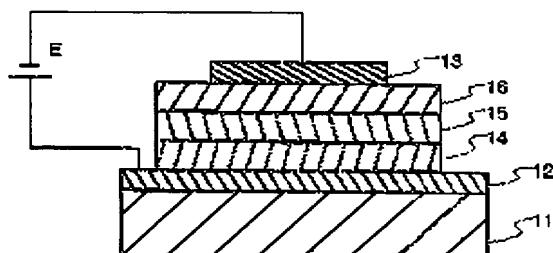
【図2】



【図3】



【図4】



(10)

特開2000-231989

フロントページの続き

(72)発明者 三橋 誠央  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB18 CA01 CB01 DA01  
DB03 EA02 EB00 EC00 FA01



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-270172  
 (43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
 C09K 11/06

(21)Application number : 09-075834

(71)Applicant : KIDO JUNJI  
 AIMESU:KK

(22)Date of filing : 27.03.1997

(72)Inventor : KIDO JUNJI  
 MIZUKAMI TOKIO

(30)Priority

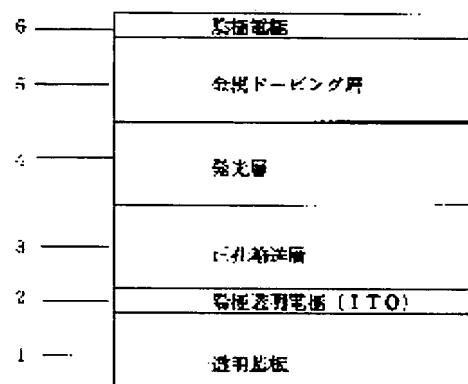
Priority number : 09 12815 Priority date : 27.01.1997 Priority country : JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low driving voltage and highly efficient organic EL element at low costs by providing a light emission layer made of an organic compound between opposing positive and negative electrodes and an organic compound layer doped with metal oxide or metallic salt in a boundary with the negative electrode.

**SOLUTION:** An organic EL element is provided by sequentially stacking a transparent substrate 1 made of glass or the like, a positive transparent electrode 2, a hole transport layer 3, a light emission layer 4 made of a organic compound, a metal doping layer 5 and a negative backside electrode 6. The metal doping layer 5 is obtained by doping an organic compound with metal oxide or metallic salt in a boundary with the negative electrode 6. For this oxide or salt metal, alkaline metal such as Li, alkaline earth metal such as Mg or transition metal containing rare earth metal is preferred. Also, for the doping layer 5 doped with this metal, preferably, dopant concentration is set to 0.1 to 99 wt.% and a thickness is set to 10 to 2000 &angst;. Thus, the energy barrier of electron injection from the negative electrode to the organic compound layer is reduced and thereby a low driving voltage is realized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270172

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 05 B 33/22  
 C 09 K 11/06

識別記号

P I  
 H 05 B 33/22  
 C 09 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-75834  
 (22) 出願日 平成9年(1997)3月27日  
 (31) 優先権主張番号 特願平9-12815  
 (32) 優先日 平9(1997)1月27日  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

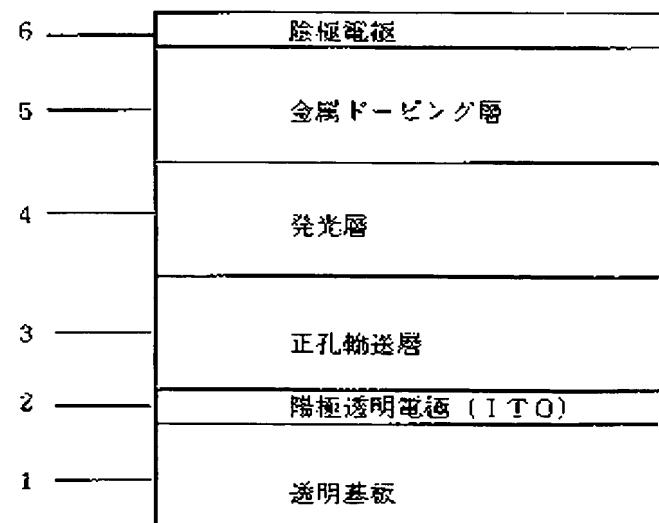
(71) 出願人 597011728  
 城戸 淳二  
 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3  
 (71) 出願人 593191350  
 株式会社アイムス  
 神奈川県藤沢市桐原町3番地  
 (72) 発明者 城戸 淳二  
 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3  
 (72) 発明者 水上 時雄  
 神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイムス内  
 (74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

## (57) 【要約】

【目的】 有機EL素子において、陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させ、陰極材料の仕事関数に問わらず低駆動電圧を実現する。

【構成】 陰極電極6に接する有機化合物層を金属酸化物あるいは金属塩でドーピングした金属ドーピング層5とし、陰極から有機化合物層への電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させた有機EL素子。



(2)

特開平10-270172

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陰極電極との界面に、金属酸化物または金属塩でドーピングした有機化合物層を金属ドーピング層として有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、上記金属酸化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類金属を含む遷移金属の金属酸化物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1記載の素子において、上記金属塩が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属の金属塩からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の金属酸化物または金属塩の濃度が、0.1～99重量%である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の厚さが、10Å～2000Åである有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の素子において、陰極構成材料の少なくとも一つがアルミニウムである有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】 発光層が有機化合物から構成される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）は、低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の総厚が2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。

この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事間数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるとの、有

10

20

30

40

用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4, p.1040）およびバイオニア株式会社のグループ（第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15, p.1127）は、Mgより更に仕事間数の小さいLi（リチウム）を用い、Al（アルミニウム）と合金化する事により安定化させ陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にLiを単独で10Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。

【0004】 最近ではUNIAX社のPeiらが、ポリマー発光層全体にLi塩を均一にドーピングし、駆動電圧を低下する事に成功している（Science, 269, 1086 (1995)）。これは電圧印加によってポリマー発光層中に均一分散したLi塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対イオンを分布させることにより陰極近傍のポリマー分子をin situでドーピングするものである。この場合、陰極近傍のポリマーは電子供与性（ドナー）ドーパントであるLiによって還元されたラジカルアニオン状態で存在するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしない場合より極めて低くなる（Science, 269, 1086 (1995)）。

【0005】 さらに最近になって、イーストマン・コタック社のHungらはフッ化リチウム（LiF）や酸化マグネシウム（MgO）などの誘電体を極めて薄く（5～10Å）電子輸送性有機化合物層と陰極との間に挿入することにより、陰極からの電子注入障壁を低下させ低電圧駆動を実現している。この二層型陰極を有する素子では、誘電体が陰極と有機化合物層の間に存在することにより、誘電体に接する有機化合物のエネルギー準位（バンド構造）が変化し、陰極からの電子注入が容易になると解説されている（Appl. Phys. Lett., 70, 152 (1997)）。

【0006】 しかしながら、MgやLiの合金電極においても電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料としての機能を考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二層型陰極では、Li層の厚みが20Å以上では陰極機能しない（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）、極めて薄い10Å程度のLiの蒸着は膜厚制御が困難であり素子作製の再現性に問題がある。また、Peiらの発光層中に塩を添加して電界にて解離させるin situドーピング法では、解離したイオンの電極近傍までの移動時間が従速となり、電子応答速度が著しく遅くなる欠点がある。Hungらの二層型陰極においても最適な誘電体層膜厚が5Åと極めて薄いため、有機化合物層上へ均一な

(3)

ものであり、その目的は陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現することを目的とする。本発明の他の目的は、Alの様な従来より配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として単独で用いた場合でも、上述の合金を陰極として用いた場合と同様、若しくはそれ以上の特性を発現しうる素子を提供することである。

【0008】

【発明の概要】本発明は、陰極に接する有機化合物層を金属酸化物あるいは金属塩などの誘電体でドーピングすると、陰極から有機化合物層への電子注入障壁が小さくなり、駆動電圧を低下させることができることを見い出して完成されたものである。すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有するEL素子において、陰極電極との界面に、金属酸化物あるいは金属塩でドーピングした有機化合物層を有することを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板(透明基板)1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、正孔輸送性を有する正孔輸送層3、発光層4、金属ドーピング層5および陰極となる背面電極6を積層している。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明基板)1、透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、および陰極電極6は周知の要素であり、金属ドーピング層5が本発明で提案した要素(層)である。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ドーピング層/陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、金属ドーピング層5を陰極電極6との界面に有するものであればいかなる素子構成であっても良い。

【0010】図2は、陰極電極6と有機発光層4との間に電子輸送層8が存在し、この電子輸送層8と陰極電極6の界面に金属ドーピング層5が設けられている例を示している。金属ドーピング層5は、有機化合物中に誘電体である金属酸化物や金属塩がドーパントとして存在しており、このため、ドーパントに接する有機分子のパン

10

20

30

40

40

特開平10-270172

4

は誘電体薄膜層9を陰極電極6と電子輸送層8との界面に有する場合であるが、この素子では誘電体に接する陰極界面近傍の有機化合物のバンド構造が変化し、電子が注入される有機化合物の最低空準位(LUMO)が低下し、陰極からの電子注入が容易になると言われてきたが、本発明による有機EL素子では、図3の従来の陰極界面構造に比較して、さらに陰極からの電子注入が容易となり、駆動電圧を低下させることができる。

【0012】有機EL素子では陰極から基本的に絶縁物である有機化合物層への電子注入過程は、陰極表面での有機化合物の還元、すなわちラジカルアニオン状態の形成である(Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965))。これはすなわち有機化合物の最低空準位(LUMO)への電子注入である。したがって、LUMO準位の低い有機化合物ほど陰極から電子が注入しやすい。本発明の素子においては、予め有機化合物のLUMOを低下させる効果のある金属酸化物あるいは金属塩を陰極に接触する有機化合物層中にドーピングする事により、陰極電極からの電子注入に際するエネルギー障壁を低下させることができる。金属ドーピング層5は、このように金属酸化物あるいは金属塩からなるドーパント物質をドーピングした有機化合物層である。金属ドーピングした有機化合物は先に述べたようにLUMO準位が低くなるので、陰極からの電子注入エネルギー障壁が小さく、従来の有機EL素子と比べて駆動電圧を低下できる。しかも陰極には一般に配線材として用いられている安定なAlのような金属を使用できる。

【0013】ドーパントはホストとなる有機化合物の電子エネルギー準位を変化させ、LUMO準位を低下させることのできるLi等のアルカリ金属、Mg等のアルカリ土類金属、あるいは稀土類金属を含む遷移金属の金属酸化物や金属塩であれば特に限定はないが、金属酸化物の場合は、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、MgO、CaOなど、金属塩の場合はLiF、NaF、KF、RbF、CsF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>などを好適に用いることができる。

【0014】金属ドーピング層5のドーパント濃度は特に限定されないが、0.1～9.9重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では、ドーパントの濃度が低すぎドーピングの効果が小さく、9.9重量%を超えると、膜中のドーパント濃度が高過ぎ、陰極近傍で電子が注入されるべき有機化合物濃度が逆に低すぎるので、ドーピングの効果が下がる。また、この金属ドーピング層の厚みは、特に限定されないが10Å～2000Åが好ましい。1Å未満では、金属ドーピング層の膜厚が薄すぎ、均一な膜が得られにいえ、電子が注入されるべきLUMO準位の

(4)

特開平10-270172

5

なる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンドルティング法やディップコーティング法などの溶液からの塗布法が使用できる。この場合、ドーピングされる有機化合物とドーパントを不活性なポリマー中に分散して用いても良い。

【0016】発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ビレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリシン、アクリシン、キノリン、キノキサリン、フェナシンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロヘンタジエン、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ビラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。

【0017】また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0018】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアシン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチリルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチリル誘導体、特開平

10

6

アゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ- $\alpha$ -ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス(5,7- $\alpha$ -ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ- $\alpha$ -ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト(1,2- $\alpha$ )オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

20

30

【0020】ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

40

【0021】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ビレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0022】その他、欧州特許第388758号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリデン誘導体を発光層、電子輸送層、金属ドーピング層の材料として用いることができる。その代表例としては、1,4-フ

(5)

特開平10-270172

7

シイルジメチリディン、4,4'- (2,2- ジ-t- ブチルフェニルビニル) ピフェニル、4,4'- (2,2-ジフェニルビニル) ピフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラネミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-205865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0023】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-136225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノピフェニル、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノピフェニル、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノピフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフ

10

8

ラフェニル-4,4'-ジアミノ-ピフェニルN-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-p-フェニル-アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ビレニル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-p-フェニル-アミノ]ピフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス{N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ}ピフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ビレニル)-アミノ]ピフェニル、2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4'-ビス(N,N-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)-(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

30

【0024】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆるπ共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシクマ共役ポリマーも用いることができる。

【0025】ITO 壁極上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン繊、ポリアニリンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤としてルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

【0026】陰極壁極には、空気中で安定に使用できる金属であれば限定はないが、特に配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが好ましい。

(6)

特開平10-270172

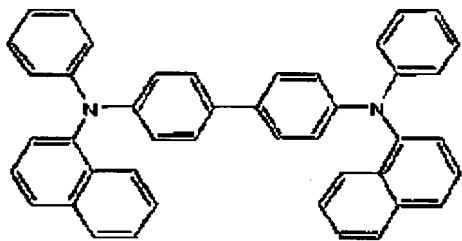
9

ーン社製Dektak3ST 航針式段差計を用いた。素子の特性評価には、菊水PBX 40-2.5直流電源、岩通VCAC-7510 マルチメーター、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を0.5 V/2秒あるいは1 V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプチカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

## 【0028】実施例1

図1の構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に、陽極透明電極2として、シート抵抗15Ω/□のITO（インジウム-スズ酸化物、旭硝子社製電子ビーム蒸着品）がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式1：

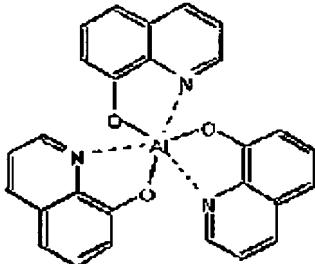
## 【化1】



で表される $\alpha$ NPDを10° torr下で、3 Å/秒の蒸着速度で400 Åの厚さに成膜し、正孔輸送層3を形成した。

## 【0029】次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4として緑色発光を有する下記式2：

## 【化2】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体層（以下「Alq」という）4を3と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記発光層4の上に金属ドーピング層5として、AlqとLiFをLiFが2重量%となるように各々の蒸着速度を調整して100 Å成膜した。最後に、前記金属ドーピング層5の上に陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度15 Å/秒で1000 Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形状とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAl6との間に、直流電圧を印加し、発光層Alqからの緑色発光の輝度を測定した。この素子から

10

Dを400 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを3と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では15Vで最高6700cd/m<sup>2</sup>の輝度しか与えず、輝度の向上と駆動電圧を下げるのに金属ドーピング層5が有効であることがわかる。

## 【0031】比較例2

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として $\alpha$ NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alqを500 Å蒸着した後に、LiFのみを100 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では電流が全く注入されず、素子からの発光が観測されなかった。これはLiFのみ100 Å挿入したのではLiF層が完全な絶縁体層であるため、陰極からの電子注入が行われなかつたと思われる。したがって、LiFが10 Åの場合には陰極に接する部分には電子注入のために有機分子が必要であることを示している。

## 【0032】実施例2

厚さ1mmの石英ガラス上に、AlqとLiFをLiFが2重量%となるように各々の蒸着速度を調整して1000 Å成膜した。また、Alqのみを蒸着して1000 Å成膜した試料も作製した。これらの可視紫外吸収スペクトルにおいて、Alqのみを蒸着した膜ではキノリン環による吸収が400nm付近に見られたが、LiFをドーピングしたAlq膜ではこのようなキノリン環による強い吸収が375nmに見られた。これはLiFがAlq分子の近傍に存在することでAlq分子のエネルギー準位が変化していることを表している。

## 【0033】実施例3

ITO上に、正孔輸送層3として $\alpha$ NPDを400 Å、発光層4としてAlqを600 Å真空蒸着した後、Alqと酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)を金属ドーピング層5としてLi<sub>2</sub>O濃度が3重量%となるよう100 Åの厚みに共蒸着した。その後、陰極電極6として、Alを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13Vで最高輝度15000cd/m<sup>2</sup>と電流密度480mA/cm<sup>2</sup>を与えた。実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0034】比較例3

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として $\alpha$ NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alqを600 Å蒸着した後に、Li<sub>2</sub>Oのみを100 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では電流が全く注入されず、発光は観測されなかった。これはLi<sub>2</sub>Oのみ100 Å挿入したのではLi<sub>2</sub>O層が完全な絶縁体層であるため、陰極からの電子注入が行われなかつたと思われる。したがって、金属ドーピング層に

(7)

特開平10-270172

12

11

4としてAlq<sub>3</sub>を500 Å真空蒸着した後、バソフェナントロリンとLi<sub>2</sub>Oを金属ドーピング層5としてLi<sub>2</sub>Oが3重疊%となるように100 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13Vで最高輝度21000cd/m<sup>2</sup>、電流密度630mA/cm<sup>2</sup>を与えた。実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

## 【0036】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、金属酸化物と金属塩の少なくとも一方によってドーピングした有機化合物層（金属ドーピング層）を陰極電極との界面に設けることによって、駆動電圧が低く、高効率、高輝度発光素子の作製を可能にした。したがって、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、表示素子や光源とし

\*での有効利用を期待できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構造例を示す模式断面図である。

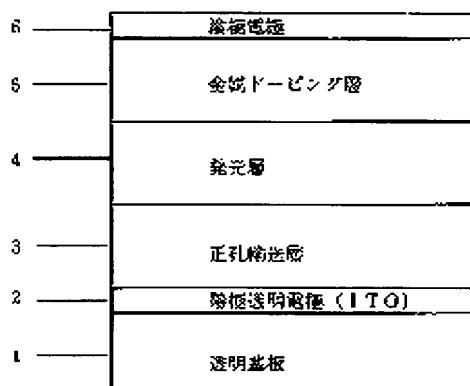
【図2】本発明の有機EL素子の陰極部分を示す説明図である。

【図3】従来の有機EL素子の陰極部分を示す説明図である。

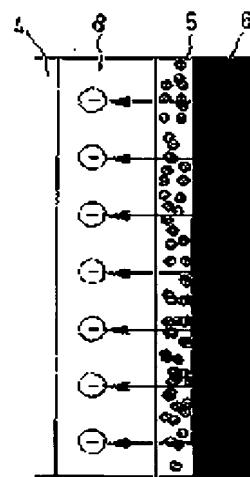
## 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極透明電極
- 4 発光層
- 5 金属ドーピング層
- 6 陰極電極

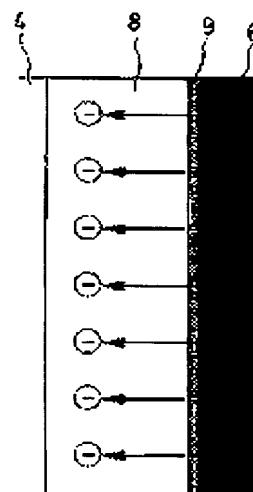
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY